

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-221798

(P2002-221798A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/029		7/029	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2001-16092(P2001-16092)

(22) 出願日 平成13年1月24日(2001.1.24)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大島 康仁

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 高感度で保存安定性、明室取り扱い性が良好で、さらには、経時安定性も良好な光重合性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 陽極酸化被膜を有するアルミニウム支持体上に、金属と錯体を形成しうる化合物を含有する中間層と、その上に、ハロゲン原子含有光重合開始剤を含有する光重合性感光層とを有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化被膜を有するアルミニウム支持体上に、金属と鉛体を形成しうる化合物を含有する中間層と、その上に、ハロゲン原子含有光重合開始剤を含有する光重合性感光層とを有することを特徴とする光重合性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性平版印刷版に関し、詳細には、高感度で、経時安定性、明室取り扱い性が良好な光重合性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】感光性平版印刷版の分野において波長300nm～1200nmの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザ及び半導体レーザ、ガスレーザは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザはコンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザ光に感応する感光性平版印刷版（以下単に記録材料ともいう）については種々研究されており、代表的なものとして、第一に、感光波長760nm以上の赤外線レーザで記録可能な材料としては米国特許第4708925号記載のボジ型記録材料、特開平8-276558号公報に記載されている酸触媒架橋型のネガ型記録材料等が、第二に、300nm～700nmの紫外光または可視光レーザ対応型の記録材料としては米国特許2850445号及び特公昭44-20189号公報に記載されているラジカル重合型のネガ型記録材料等が多数ある。

【0003】この中でもラジカル光重合系のものは高感度であり、コンピューターから各種レーザーにより、従来のリスフィルムを介さずに直接版上に画像様に露光するいわゆるダイレクト印刷版に有利である。既に上記ダイレクト印刷版の分野においては、488nm、532nmといった可視光レーザー光源と光重合系平版印刷版の組み合わせが実用化されているが、より高生産性の追求としての描画速度向上に対応すべく、さらなる高感度化が必要であるばかりでなく、作業性の点で暗室ではなく黄色灯や白色灯下での取り扱い性（明室化）の要求も高まっている。さらに、上記高感度化のために光重合開始剤あるいは光重合開始系の設計開発がなされており、高感度な光重合開始剤として注目されるのが、各種ハロゲン原子を含有する光重合開始剤である。このようなハロゲン原子を含有する光重合開始剤は可視光に吸収のないものが多く、これを含有する感光性組成物は、波長300nm～450nmの紫外-紫色レーザ及び800～1200nmの赤外レーザといった露光方式との組み合わせにより、明室化も可能となってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、残念ながら、

ハロゲン原子含有光重合開始剤を含有する光重合性組成物を印刷版に適用すると厳しい保存条件では保存時に感光層の重合が進行してしまい安定性が悪くなる場合があった。したがって、本発明は上記の問題点を克服し、高感度で保存安定性、明室取り扱い性が良好で、さらには、経時安定性も良好な光重合性平版印刷版を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、ハロゲン原子含有光重合開始剤を用いた光重合性平版印刷版において、陽極酸化被膜を有するアルミニウム支持体と感光層との間に金属と鉛体を形成しうる化合物を含有する層を設けることにより、上記目的を達成することを見いだした。即ち、本発明は、以下の構成を有する。

(1) 陽極酸化被膜を有するアルミニウム支持体上に、金属と鉛体を形成しうる化合物を含有する中間層と、その上に、ハロゲン原子含有光重合開始剤を含有する光重合性感光層とを有することを特徴とする光重合性平版印刷版。

(2) 前記光重合性平版印刷版を、波長300nm～450nmのレーザーを用いて露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【0006】本発明者らは、上記保存安定性の悪化の原因について解析した結果、ハロゲン原子含有光重合開始剤を印刷版に適用すると、該光重合開始剤がアルミニウム支持体に含有される微量の金属異元素と反応を起こし、ハロゲンラジカルを発生しやすいため、厳しい保存条件では保存時に感光層の重合が進行してしまう、いわゆる金属カブリが発生する場合があることをつきとめた。本発明者らはさらに鋭意検討を重ねた結果、陽極酸化被膜を設けたアルミニウム支持体と、感光層との間に、金属と鉛体を形成しうる化合物を含有する中間層を設けることによって、この金属カブリを抑制し、高い感度と保存安定性を両立できることを見出した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性平版印刷版の感光層を構成する光重合性組成物に含まれるハロゲン原子含有光重合開始剤（以下単に、光重合開始剤または開始剤ともいう）について説明する。

【0008】本発明における好ましい光重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ボレート化合物、(g)メタロセン化合物、(h)炭素ハロゲン結合を有する化合物等でハロゲン原子を含有するものが挙げられる。

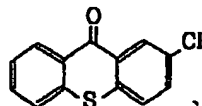
【0009】(a)芳香族ケトン類の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J.P.FOUASSIER J.F.RABEK (1993)、p77～117記

3

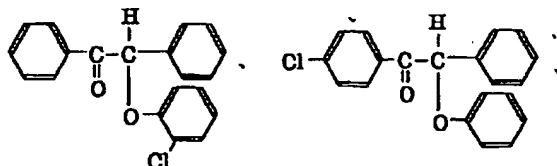
載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物中で、例えば

【0010】

【化1】



*

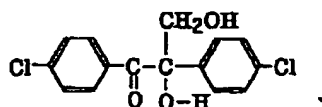


※

【0013】特公昭47-22326号記載の α -置換ベンゾイン化合物中で、例えば

【0014】

【化3】

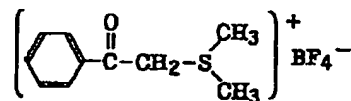


【0015】等を挙げることができる。また、別の例である(b)芳香族オニウム塩としては、周期律表の第V、VIおよびVII族の元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、またはIの芳香族オニウム塩が含まれる。このような芳香族オニウム塩の例としては、特公昭52-14277号、特公昭52-14278号、特公昭52-14279号に示されている化合物を挙げることができる。具体的には、

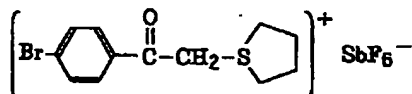
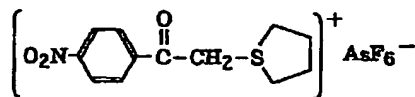
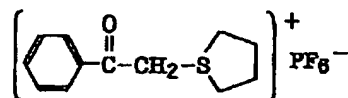
【0016】

【化4】

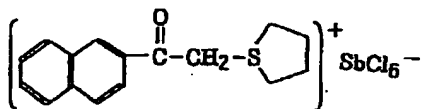
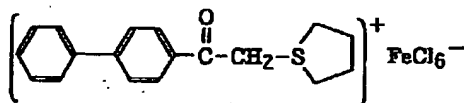
※



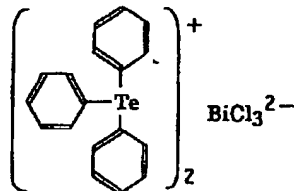
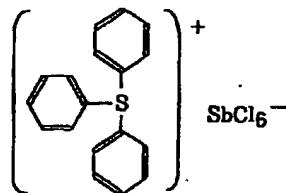
20



30



40

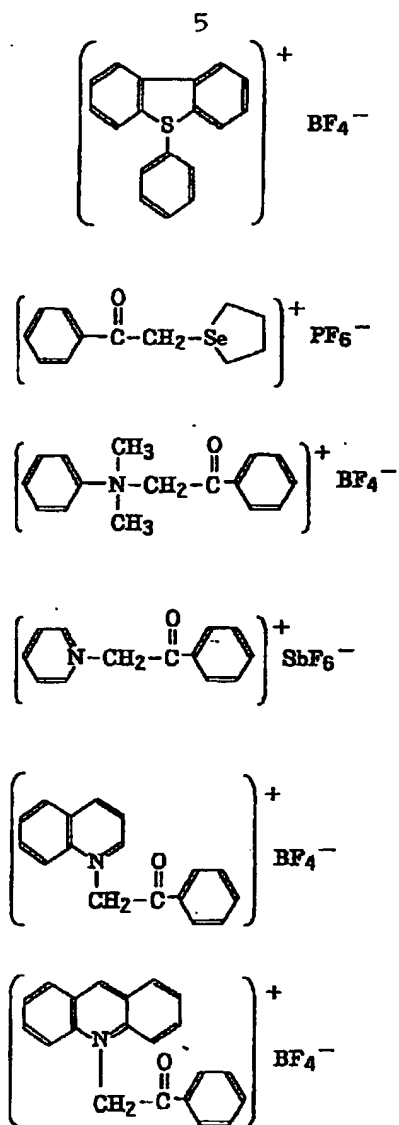


【0017】

50 【化5】

(4)

特開2002-221798

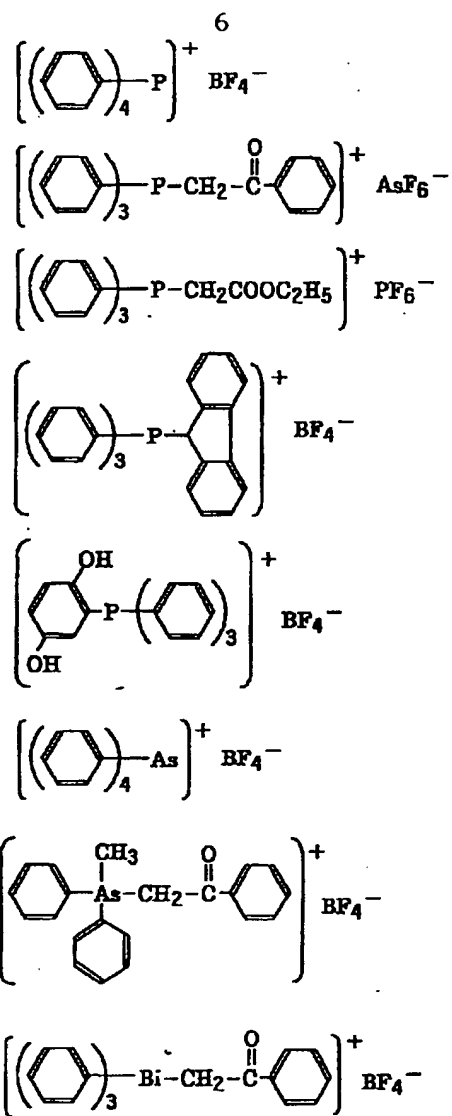


【0018】
【化6】

10

20

30



【0019】
【化7】

(5)

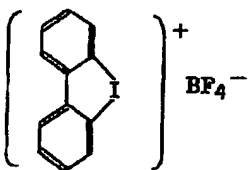
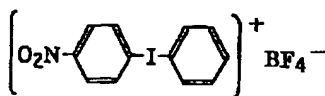
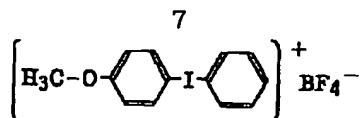
特開2002-221798

8

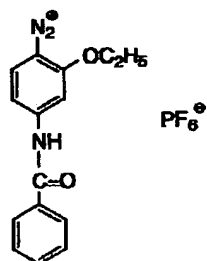
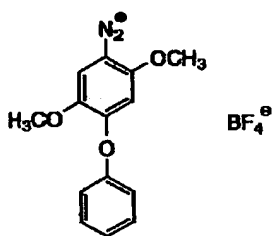
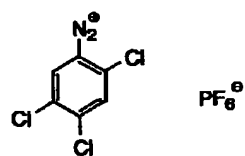
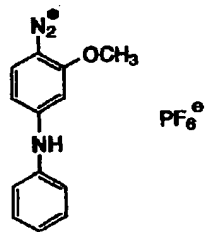
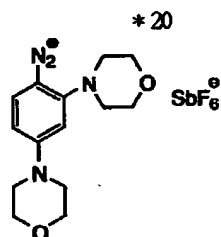
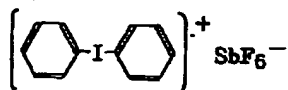
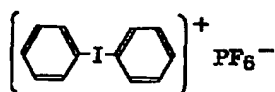
*【0020】を挙げることができる。さらに以下のジア
ゾニウム塩も挙げることができる。

【0021】

【化8】

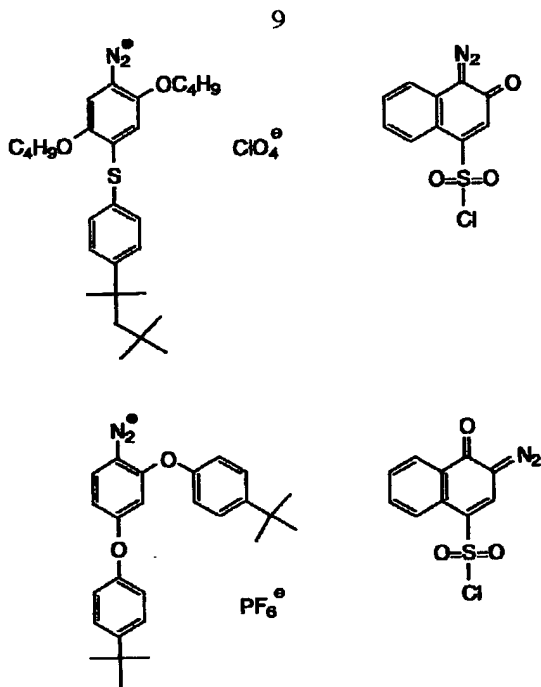


10



【0022】

【化9】



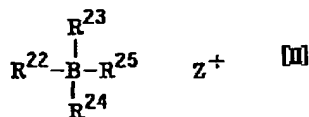
No.	R ²⁰	R ²¹
1	C ₆ H ₄ Cl	CH ₃
2	C ₆ H ₄ Cl	C ₄ H ₉

【0029】本発明に使用される光重合開始剤の他の例である(e)ヘキサアリールビイミダゾールとしては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類の中で、例えば2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, ο'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0030】本発明における光重合開始剤の他の例である(f)ボレート塩の例としては下記一般式(II)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0031】

【化11】



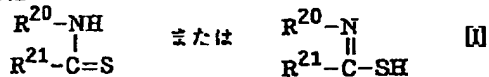
【0032】(ここで、R²²、R²³、R²⁴およびR²⁵は互いに同一でも異なってもよく、各々置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、又は置換もしくは非置換の複素環基を示し、R²²、R²³、R²⁴およびR²⁵はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、R²²、R²³、R²⁴およびR²⁵のうち少なくとも1つは置換もしくは非置換のアルキル基である。Z⁺はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す)。上記R²²~R²⁵のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1~18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば-C1、-Brなど)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、

【0023】本発明に使用される光重合開始剤の他の例である(c)「有機過酸化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その中の例としては、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシドがある。

【0024】本発明で使用される光重合開始剤としての(d)チオ化合物は、下記一般式(I)で示される。

【0025】

【化10】



【0026】(ここで、R²⁰はアルキル基、アリール基または置換アリール基を示し、R²¹は水素原子またはアルキル基を示す。また、R²⁰とR²¹は、互いに結合して酸素、硫黄および窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

【0027】上記一般式(I)におけるアルキル基としては炭素原子数1~4個のものが好ましい。またアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6~10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R²¹は、好ましくは炭素原子数1~4個のアルキル基である。一般式(I)で示されるチオ化合物中の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0028】

【表1】

50 【0033】

11

【化12】

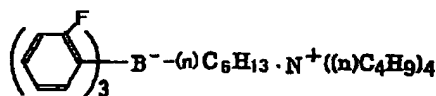
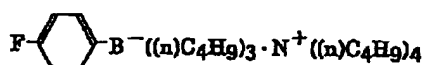
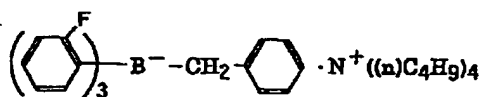
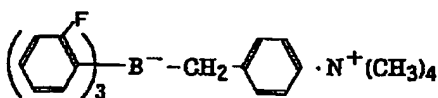
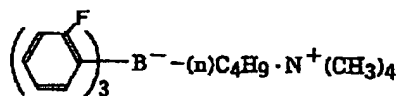
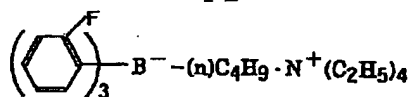


【0034】(ここでR²⁶、R²⁷は独立して水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、-COOR²⁸(ここでR²⁸は水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、-OCOR²⁹又は-OR³⁰(ここでR²⁹、R³⁰は炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)を置換基として有するものが含まれる。上記R²²~R²⁵のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1~3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1~14のアルキル基を有するものが含まれる。上記R²²~R²⁵のアルケニル基としては、炭素数2~18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記R²²~R²⁵のアルキニル基としては、炭素数2~28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記R²²~R²⁵の複素環基としてはN、SおよびOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5~7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(II)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0035】

【化13】

12



【0036】光重合開始剤他の例である(g)メタロセン化合物の例としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号記載の鉄-アレーン錯体を挙げることができる。

【0037】上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル)チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチルピアロイル-アミノ)フェニル)チタン、

50 【0038】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,

6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルプロピオニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル- (2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ペンチル- (2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル- (2, 2-ジメチルブタノイル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、

【0039】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルシクロヘキシルカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルイソブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2, 2, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 5-アザジシリジニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(オクチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(4-トリルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(4-ドデシルフェニルスルホンアミド)フェニル]チタン、

【0040】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(4-(1-ペンチルヘプチル)フェニルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(エチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(4-ブロモフェニル)スルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2-ナフチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(ヘキサデシルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペン

タジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチル- (4-ドデシルフェニル)スルホンアミド)フェニル]チタン、

【0041】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチル-4-(1-ペンチルヘプチル)フェニル)スルホンアミド)〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル- (4-トリル)スルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(ピロリジニ-2, 5-ジオニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3, 4-ジメチル-3-ピロリジニ-2, 5-ジオニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(フタルイミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-イソブチルカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(エトキシカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2-クロロエトキシ)カルボニルアミノ)フェニル]チタン、

【0042】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(フェノキシカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3-フェニルチオウレイド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3-ブチルチオウレイド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3-フェニルウレイド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3-ブチルウレイド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N, N-ジアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3, 3-ジメチルウレイド)フェニル]チタン、

【0043】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(アセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(デカノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(オクタデカノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(イソブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フェニル]チタ

18

ル) チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシル-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシル-(2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(3, 3-ジメチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、

【0053】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル〕チタン、
 10 ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、
 20 ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル)アミノ)フェニル〕チタン、

【0054】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-フェニルプロパノイル)-2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルメチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルチオカルボニルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(フェニルチオカルボニルアミノ)フェニル〕チタン、

【0055】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル〕チタン、
ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス

10

20

30

46

5

(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(3-クロロメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルアロパノイルアミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(5, 5-ジメチル-2-ビロリジノニ-1-イル) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(6, 6-ジフェニル-2-ビペリジノニ-1-イル) フェニル〕チタン、

【0059】ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2, 3-ジヒドロ-1, 2-ベンジソチアゾロ-3-オン(1, 1-ジオキシド)-2-イル) フェニル)〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソプロピル-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(4-メチルフェニルメチル)-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(4-メチルフェニルメチル)-(2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、

【0060】ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2-エチルヘキシル)-4-トリル-スルホニル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-オキサヘプチル) ベンゾイルアミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 6-ジオキサデシル) ベンゾイルアミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチルスルホニル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロアセチルアミノ) フェニル〕チタン、

【0061】ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル) ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル〕チタン、

21

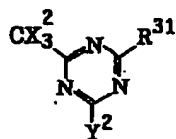
ル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 6-ジオキサデシル)-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 7-ジメチル-7-メトキシオクチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン等を挙げることができる。

【0062】光重合開始剤の一例である (h) 炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、下記一般式 [III] から [IX] のものを挙げることができる。

【0063】

【化14】

一般式 [IV]

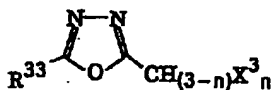


【0064】(式中、X²はハロゲン原子を表す。Y²は-C(X²)₃、-NH₂、-NHR³²、-NR³²、-OR³²を表す。ここでR³²はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。またR³¹は-C(X²)₃、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又は置換アルケニル基を表す。) で表される化合物。

【0065】

【化15】

一般式 [V]



【0066】(ただし、R³³は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、X³はハロゲン原子であり、nは1~3の整数である。) で表される化合物。

【0067】

【化16】

一般式 [VI]

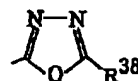
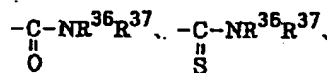


【0068】(ただし、R³⁴は、アリール基又は置換アリール基であり、R³⁵は

22

【0069】

【化17】

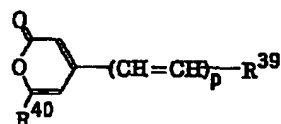


【0070】又はハロゲンであり、Z²は-C(=O)-、-C(=S)-又は-SO₂-であり、R³⁶、R³⁷はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、R³⁸は一般式 [III] 中のR³²と同じであり、X³はハロゲン原子であり、mは1又は2である。) で表される化合物。

【0071】

【化18】

一般式 [VI]

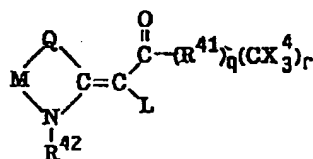


【0072】ただし、式中、R³⁹は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、R⁴⁰は炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、pは1、2又は3である。

【0073】

【化19】

一般式 [VII]



【0074】(ただし、Lは水素原子又は式: CO-(R⁴¹)_q(C(X⁴)₃)_rの置換基であり、Qはイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又はN-R基であり、Mは置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1, 2-アリーレン基であり、R⁴²はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、R⁴¹は炭素環式又は複素環式の2個の芳香族基であり、X⁴は塩素、臭素またはヨウ素原子であり、q=0及びr=1であるか又はq=1及びr=1又は2である。) で表される、トリハロゲンメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

【0075】

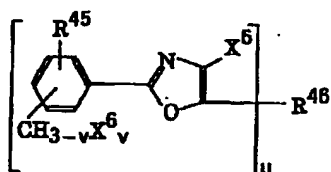
【化20】

24

$$\left[\begin{array}{c} \text{X}^5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^{44} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^{43} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{X}^5 \end{array} \right]_s$$

10

一般式 [IX]



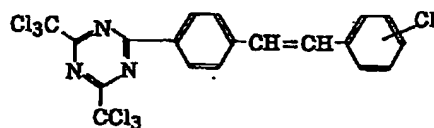
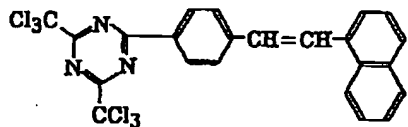
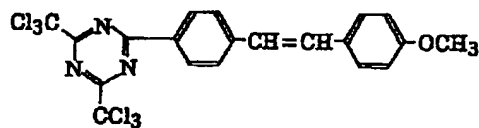
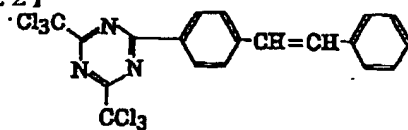
20

30

40

【0081】

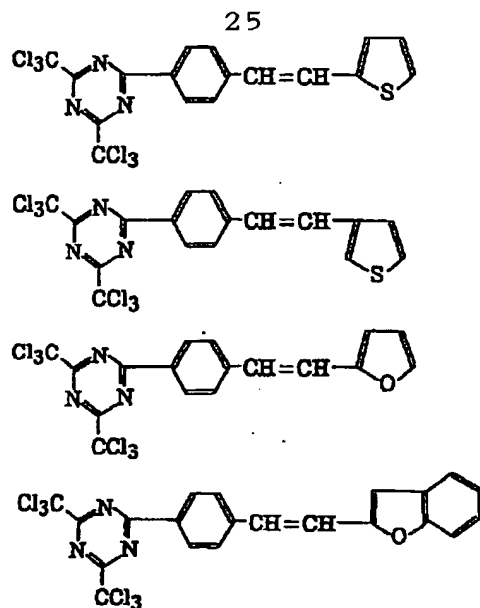
【化22】



等やその他

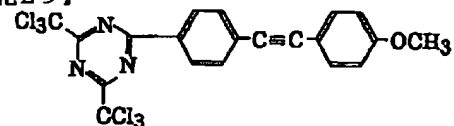
【0082】

【化23】

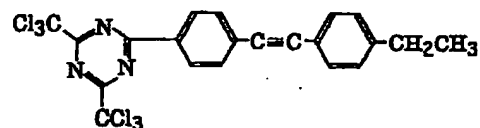
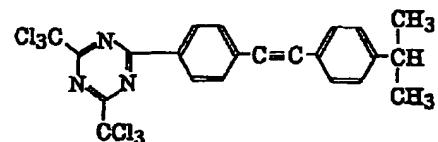


【0085】

【化25】



10



【0086】等を挙げることができる。更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば、

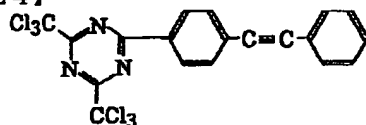
【0087】

【化26】

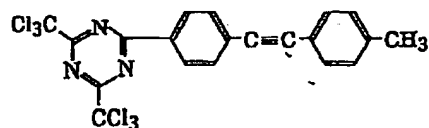
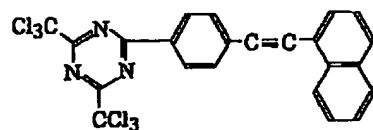
【0083】等を挙げることができる。また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29, 1527(1964)記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリプロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。さらに特開昭62-58241号記載の化合物、例えば、

【0084】

【化24】

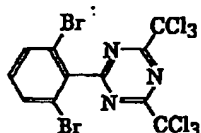
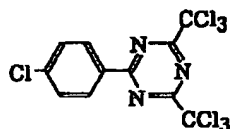
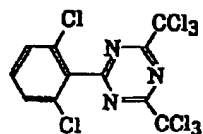
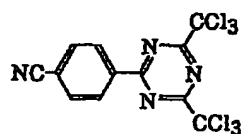
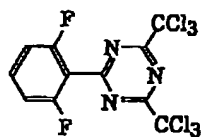
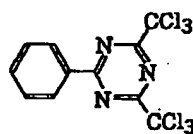
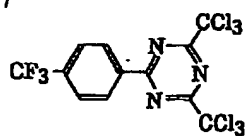


30



40

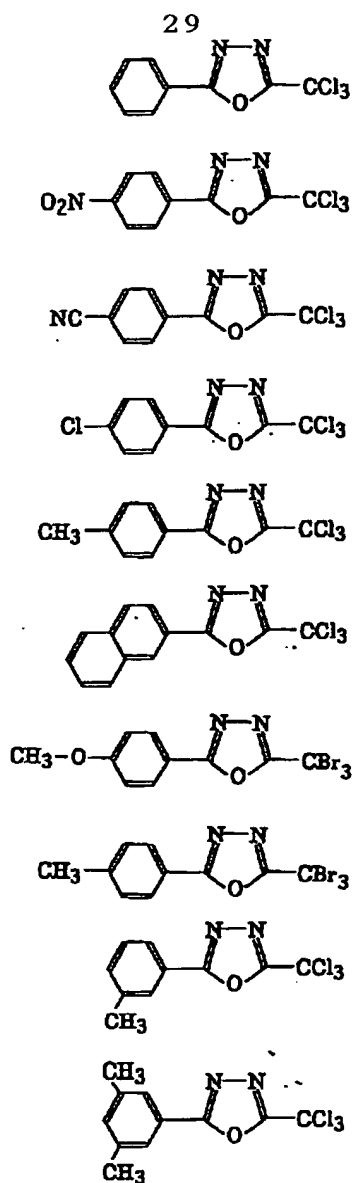
27



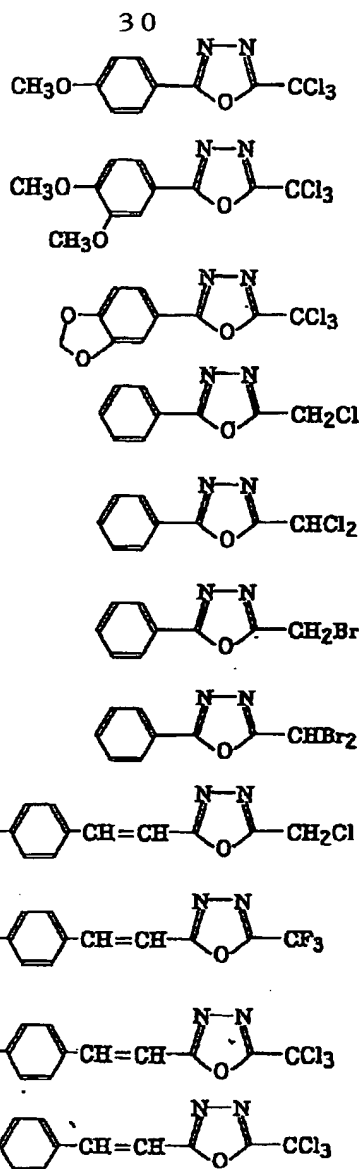
【0088】等を挙げることができる。あるいはさらに 20
M. P. Hutt、E. F. ElslagerおよびL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻 (No.3)、第5
11頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じ
て、当業者が容易に合成することができる次のような化
合物群

【0089】

【化27】



【0090】
【化28】

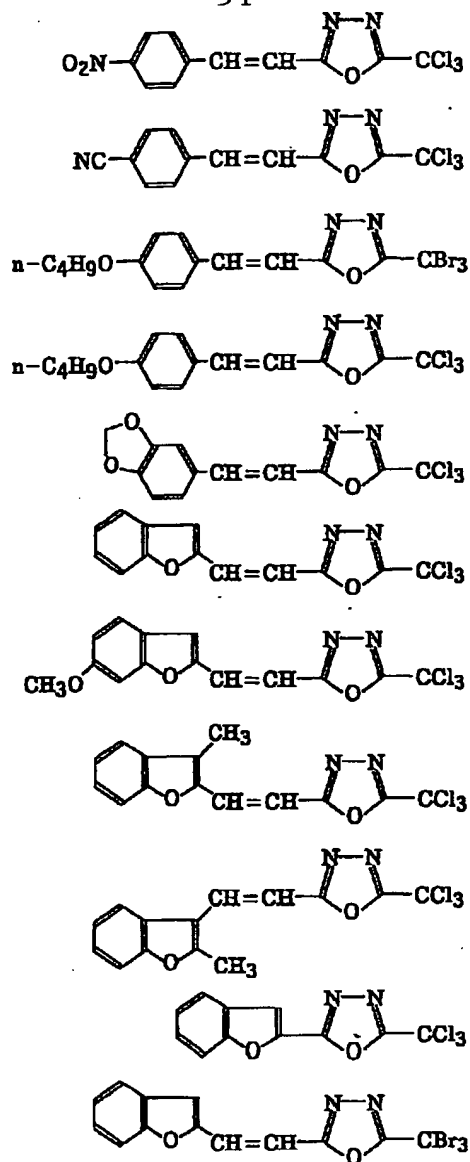


【0091】
【化29】

(17)

特開2002-221798

31



【0092】

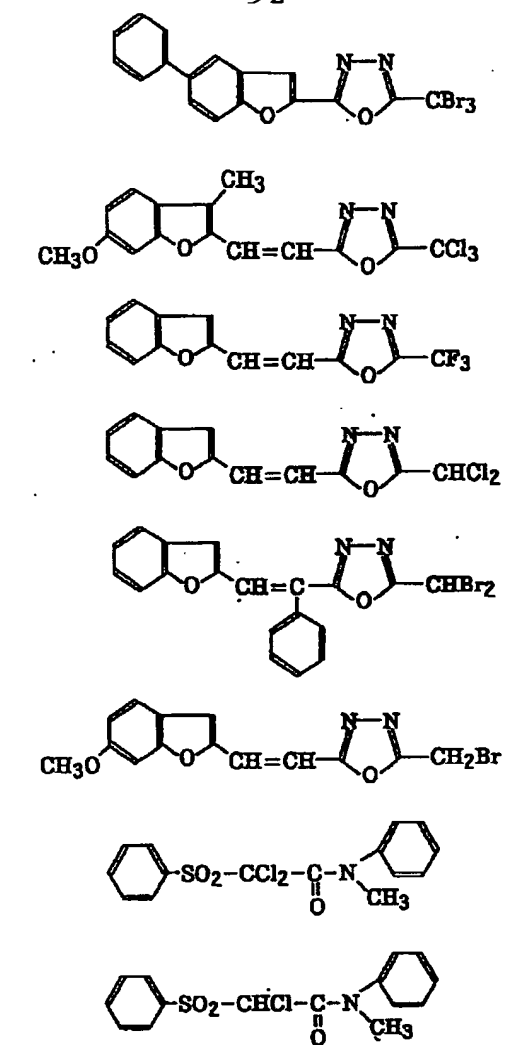
【化30】

32

10

20

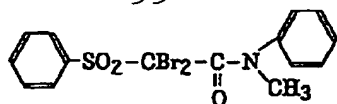
30



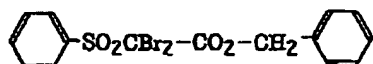
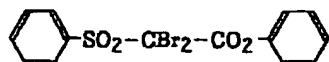
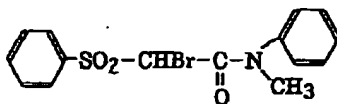
【0093】

【化31】

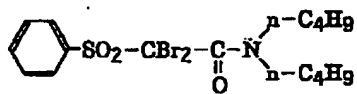
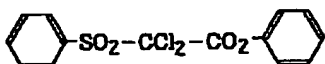
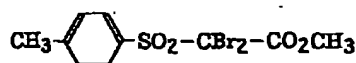
33



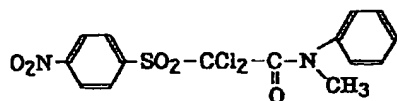
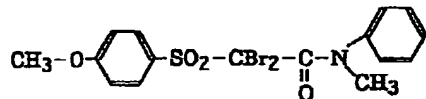
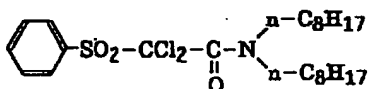
*【0094】
【化32】



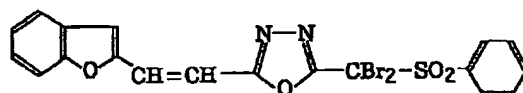
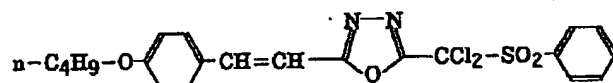
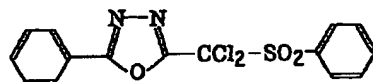
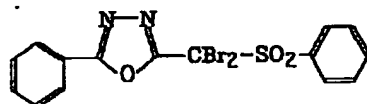
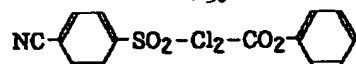
10



20



* 30



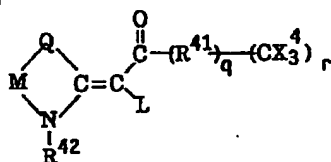
【0095】あるいは、ドイツ特許第2641100号 ※トキシースチリル) -6-(3, 3, 3-トリクロルブ
に記載されているような化合物、例えば、4-(4-メ※50 ロベニル) -2-ピロンおよび4-(3, 4, 5-トリ

35

メトキシースチリル) -6-トリクロルメチル-2-ピ
ロン、あるいはドイツ特許第3333450号に記載さ
れている化合物、例えば、

【0096】

【化33】



36

*【0097】式中、R⁴¹はベンゼン環を、R⁴²はアルキ
ル基、アラルキル基またはアルコシアルキル基を表
す。

【0098】

【表2】

10

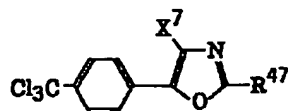
*

	R ⁴²	M	L	q	(CX ⁴ ₃) _r
1	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃
2	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃
3	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	3-CCl ₃
4	C ₂ H ₅	1,2-フェニレン	H	1	4-CF ₃
5	C ₂ H ₅	5-CH ₃ -1,2フェニレン	H	0	CCl ₃
6	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-フェニレン	H	0	CCl ₃
7	C ₂ H ₄ OCH ₃	1,2-フェニレン	H	1	4-CCl ₃

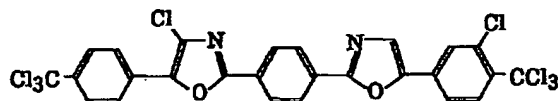
【0099】あるいはドイツ特許第3021590号に 20※【0100】

記載の化合物群、

※ 【化34】



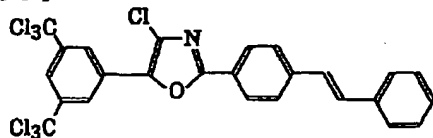
	R ⁴⁷	X ⁷
1		Cl
2		Cl
3		Cl



【0101】

【化35】

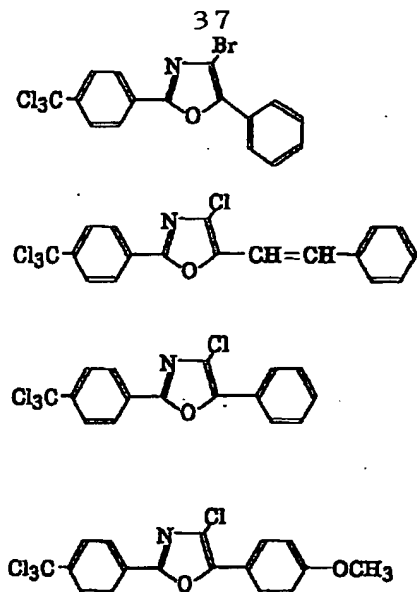
40



【0102】あるいはドイツ特許第3021599号に
記載の化合物群、例えば、

【0103】

【化36】



【0104】を挙げることができる。本発明における光重合開始剤の好ましい例としては、上述の(b)芳香族オニウム塩、(e)ヘキサアリアルビイミダゾール、(g)メタロセン化合物、(h)炭素ハロゲン結合を有する化合物を挙げることができ、さらに好ましい例としては、(e)ヘキサアリアルビイミダゾール、(h)炭素ハロゲン結合を有する化合物を挙げることができる。その中でも(e)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物は感度に優れるので特に好ましい。本発明における光重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

【0105】本発明における組成物中の光重合開始剤の使用量は光重合性組成物の全成分の重量に対し、0.01~60重量%、より好ましくは0.05~30重量%である。なお、本発明における光重合開始剤は、その単独、または後述の増感色素の混合物をもって光重合開始系と総称することができる。

【0106】本発明に用いる光重合性組成物には上記重合開始剤の他以下のものが含まれる。

〔増感色素〕また本発明の光重合性組成物には上記の光重合開始剤と併用して増感色素が含有されていてもよい。本発明の光重合性組成物の1成分となり得る増感色素としては、分光増感色素、光源の光を吸収して光重合開始剤と相互作用する染料あるいは顔料があげられる。好ましい分光増感色素または染料としては多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカル

ボシアニン)

メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)

チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)

アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)

フタロシアニン類(例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン)

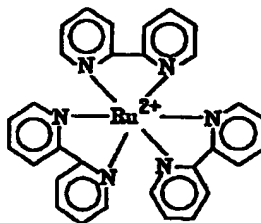
10 ポルフィリン類(例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン)

クロロフィル類(例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル)

金属錯体、例えば

【0107】

【化37】



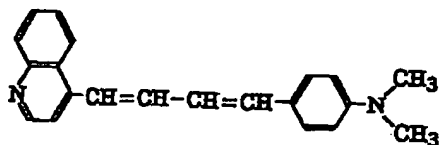
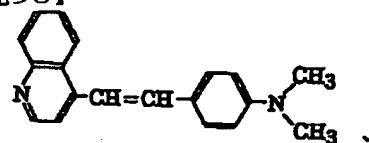
【0108】アントラキノン類(例えば、アントラキノン)

スクアリウム類(例えば、スクアリウム)

等が挙げられる。より好ましい分光増感色素又は染料の例としては特公平37-13034号記載のスチリル系色素、例えば、

【0109】

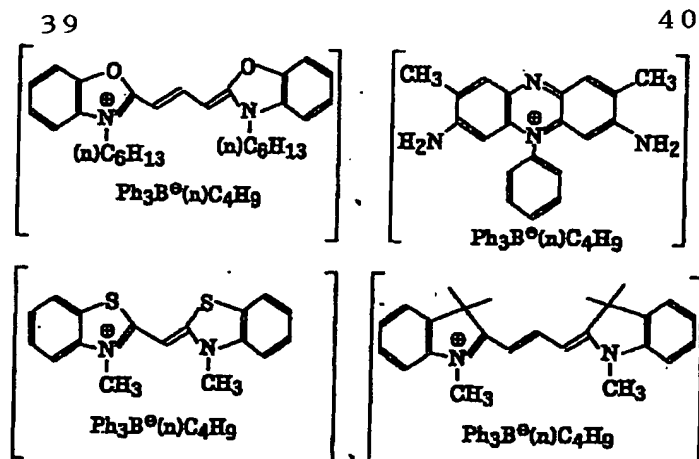
【化38】



【0110】特開昭62-143044号記載の陽イオン染料、例えば、

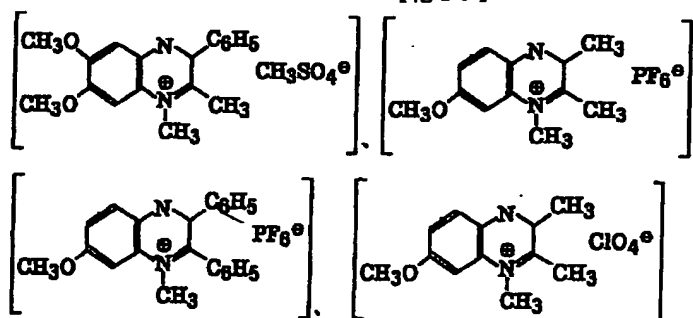
【0111】

【化39】



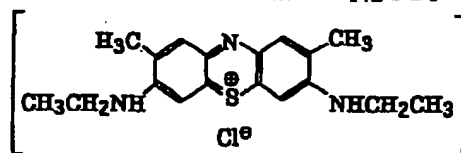
【0112】特公昭59-24147号記載のキノキサ
リニウム塩、例えば、

* 【0113】
* 【化40】



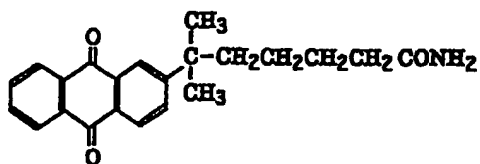
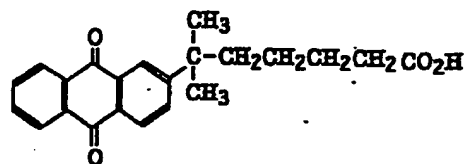
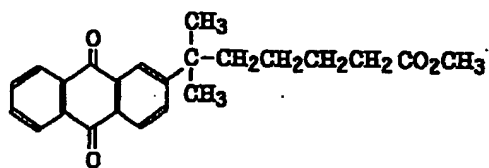
【0114】特開昭64-33104号記載の新メチレ
ンブルー化合物、例えば、

* 【0115】
* 【化41】



【0116】特開昭64-56767号記載のアントラ
キノン類、例えば

★ 【0117】
★ 【化42】

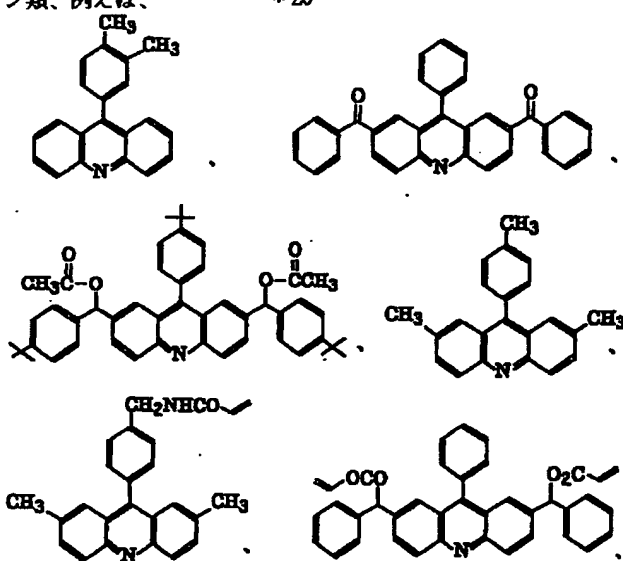


【0118】特開平2-1714号記載のベンゾキサン
 テン染料。特開平2-226148号及び特開平2-2
 26149号記載のアクリジン類、例えば、

*【0119】

【化43】

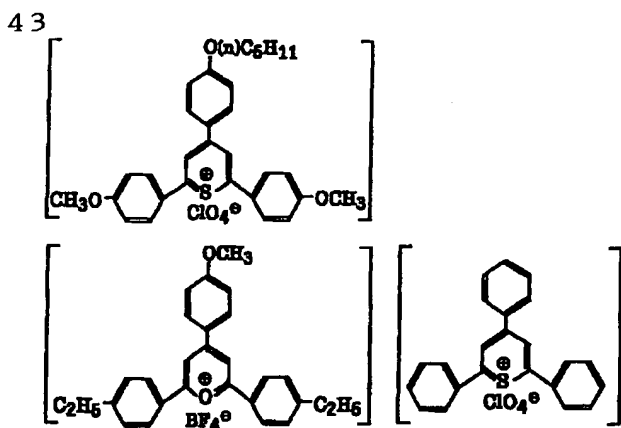
*20



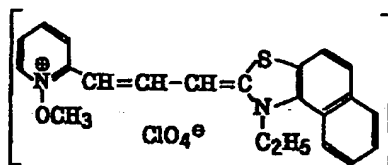
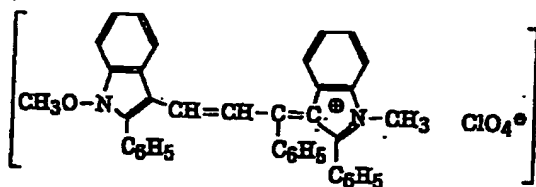
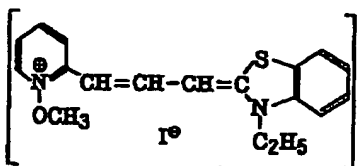
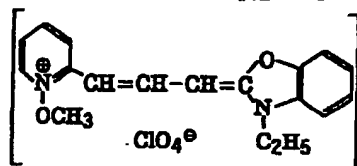
【0120】特公昭40-28499号記載のピリリウ
 ム塩類、例えば

*【0121】

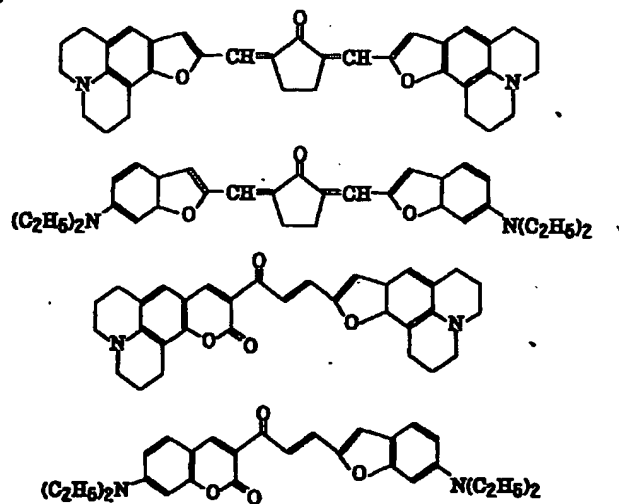
※【化44】



【0122】特公昭46-42363号記載のシアニン * 【0123】
類、例えば * 【化45】



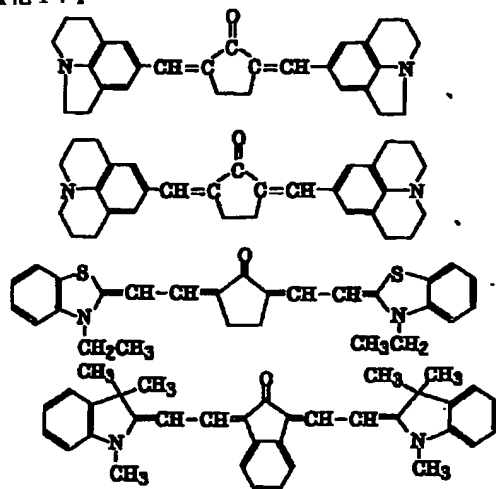
【0124】特開平2-63053号記載のベンゾフラ * 【0125】
ン色素、例えば * 【化46】



【0126】特開平2-85858号、特開平2-216154号の共役ケトン色素、例えば

【0127】

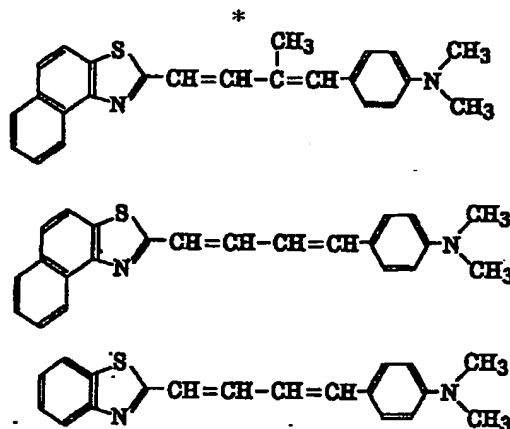
【化47】



* 【0128】特開昭57-10605号記載の色素。特公平2-30321号記載のアゾシンナミリデン誘導体、例えば、

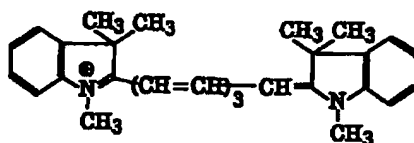
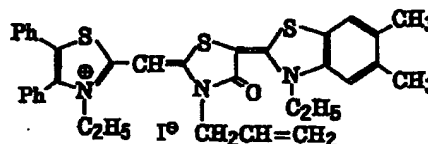
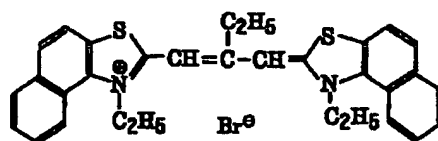
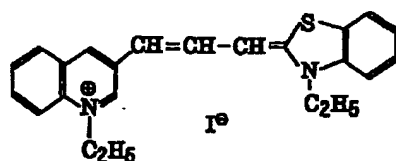
20 【0129】

【化48】



【0130】特開平1-287105号記載のシアニン系色素、例えば、

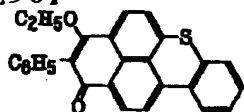
※ 【0131】
※ 【化49】



【0132】特開昭62-31844号、特開昭62-31848号、特開昭62-143043号記載のキサンテン系色素、例えば、

【0133】

【化50】

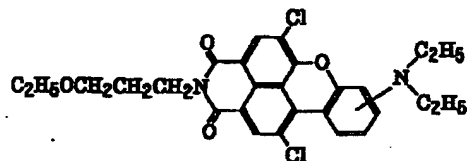


*【0136】特公昭61-9621号記載の以下の一般式〔1〕～〔8〕で表されるメロシアニン色素、例えば、

【0137】

【化52】

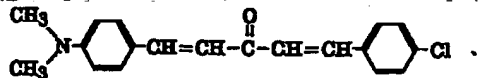
30



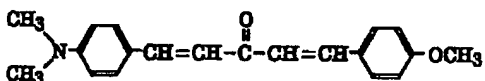
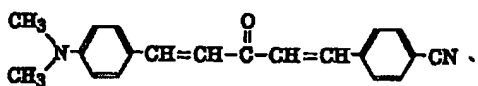
【0134】特公昭59-28325号記載のアミノスチリルケトン、例えば

【0135】

【化51】

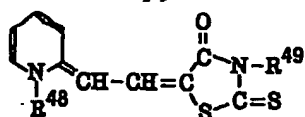


40

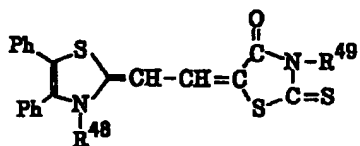


* 50

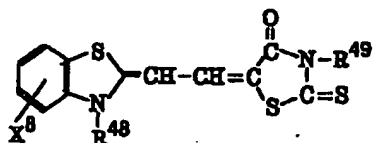
49



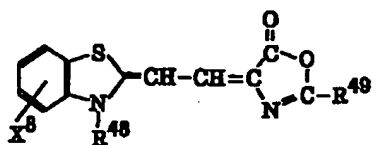
[1]



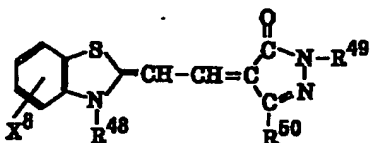
[2]



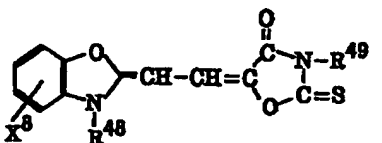
[3]



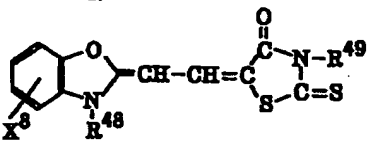
[4]



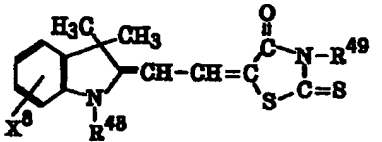
[5]



[6]



[7]



[8]

50

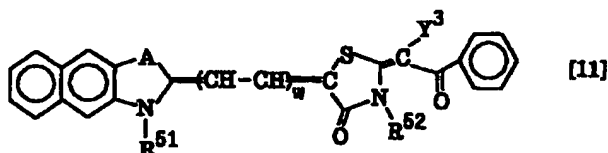
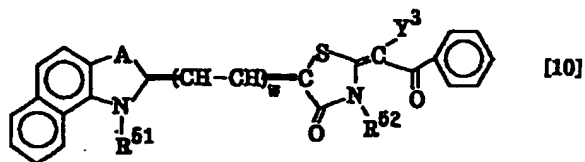
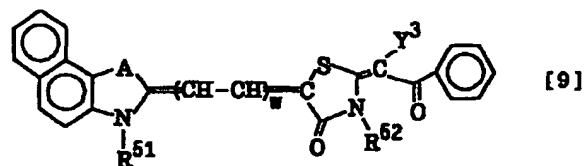
【0138】一般式〔3〕ないし〔8〕において、X⁸は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基又はハロゲン原子を表わす。一般式〔2〕においてPhはフェニル基を表わす。一般式〔1〕ないし〔8〕において、R⁴⁸、R⁴⁹およびR⁵⁰はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに等しくても異なってもよい。特開平2-179643号記載の以下の一般式〔9〕～〔11〕で表わされる色素、例えば

【0139】

【化53】

20

30



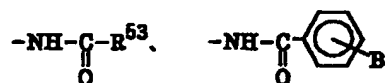
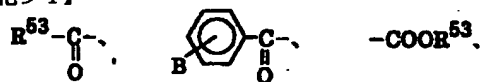
【0140】A：酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキル又はアリール置換された窒素原子またはジアルキル置換された炭素原子を表わす。

Y³：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アシル基、または置換アルコキシカルボニル基を表わす。

R⁵¹、R⁵²：水素原子、炭素数1～18のアルキル基、もしくは置換基として、R⁵³O-

【0141】

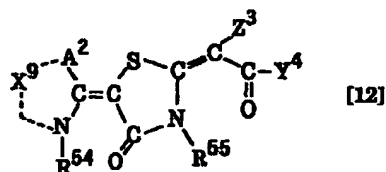
【化54】



【0142】-(CH₂CH₂O)^w-R⁵³、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)を有する炭素数1～18の置換アルキル基。但し、R⁵³は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、Bは、ジアルキルアミノ基、水酸基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を表わす。wは0～4の整数、xは1～20の整数を表わす。特開平2-244050号記載の以下の一般式(1 40 2)で表されるメロシアニン色素、例えば、

【0143】

【化55】

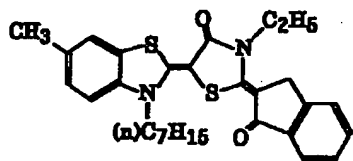
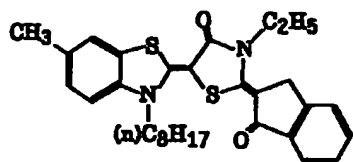
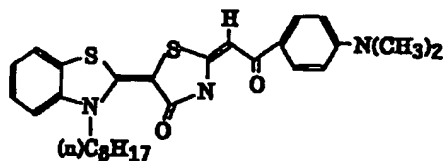
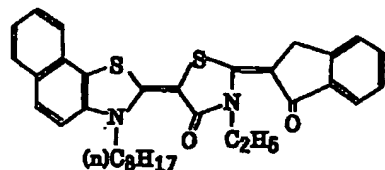
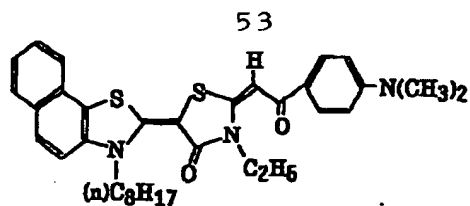


【0144】(式中R⁵⁴およびR⁵⁵は各々独立して水素*50

*原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を表わす。A²は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、またはジアルキル置換された炭素原子を表わす。X⁹は含窒素ヘテロ五員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Y⁴は置換フェニル基、無置換ないし置換された多核芳香環、または無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表わす。Z³は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、Y⁴と互いに結合して環を形成していてもよい。好ましい具体例としては

【0145】

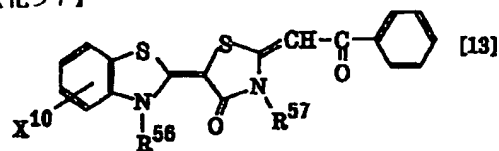
【化56】



【0146】特公昭59-28326号記載の以下の一般式〔13〕で表されるメロシアニン色素、例えば、

【0147】

【化57】

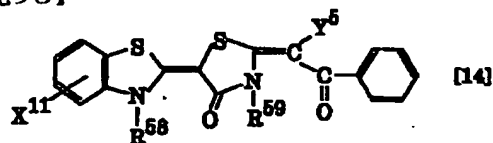


【0148】上式において、R⁵⁶およびR⁵⁷はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を表わし、それらは互いに等しくても異ってもよい。X¹⁰はハメット (Hammett) のシグマ (σ) 値が-0.9から+0.5までの範囲内の置換基を表わす。特開昭59-89303号記載の以下の一般式〔14〕で表されるメロシアニン色素、例えば、

【0149】

【化58】

20

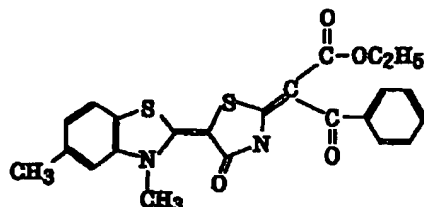
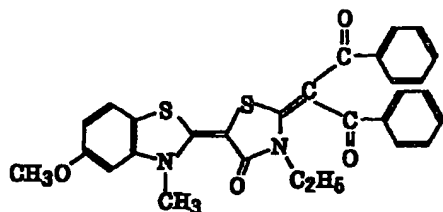
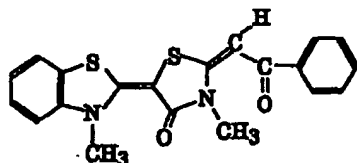


【0150】(式中R⁵⁸およびR⁵⁹は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を表わす。X¹¹はハメット (Hammett) のシグマ (σ) 値が-0.9から+0.5までの範囲内の置換基を表わす。Y⁵は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アシル基またはアルコキシカルボニル基を表わす。) 好ましい具体例としては、

【0151】

【化59】

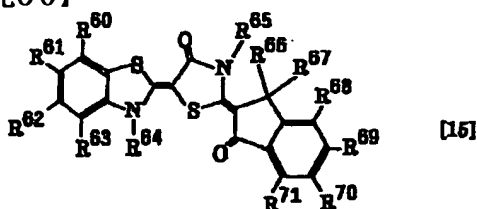
30



【0152】特開平8-129257号記載の以下の一般式〔15〕で表されるメロシアニン色素、例えば

【0153】

【化60】

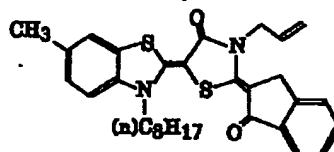
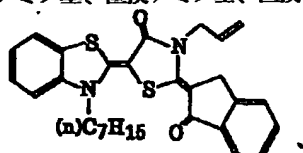


【0154】(式中、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換*

20*カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、置換ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基を表すか、もしくは、 R^{60} と R^{61} 、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{68} と R^{69} 、 R^{69} と R^{70} 、 R^{70} と R^{71} が互いに結合して脂肪族又は芳香族環を形成していても良く、 R^{64} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、又は置換アリール基を表し、 R^{65} は置換、又は無置換のアルケニルアルキル基、又は置換もしくは無置換のアルキニルアルキル基を表し、 R^{66} 、 R^{67} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換カルボニル基を表す) 好ましい具体例としては

【0155】

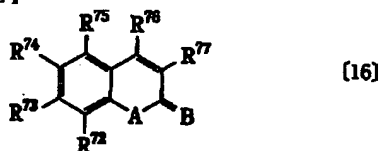
【化61】



【0156】特開平8-334897号記載の以下の一般式〔16〕で表されるベンゾピラン系色素、例えば

【0157】

【化62】



※素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基又はアミノ基を表す。また R^{72} ～ R^{75} はそれらが各々結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 R^{76} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基又はアルケニル基を表す。 R^{77} は R^{76} で表される基または $-Z-R^{76}$ であり、Zはカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基またはアリーレンジカルボニル基を表す。また R^{76} 及び R^{77} は共に非金属原子から成る環を形成していても良い。AはO原子、S

【0158】(式中、 R^{72} ～ R^{75} は互いに独立して、水※50

原子、NHまたは置換基を有するN原子を表す。BはO原子、または=C (G1) (G2) の基を表す。G1、G2は同一でも異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はフルオロスルホニル基を表す。但し、G1、G2は同時に水素原子となることはない。またG1及びG2は炭素原子と共に非金属原子からなる環を形成していても良い。等を挙げることができる。

【0159】その他、増感色素として特に以下の赤外線吸収剤(染料或いは顔料)も好適に使用される。好ましい前記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、英国特許434、875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0160】また、米国特許第5、156、938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、さらに、米国特許第3、881、924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4、327、169号)公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載のピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4、283、475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や、特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

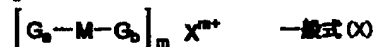
【0161】また、米国特許第4、756、993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料、EP916513A2号明細書に記載のフタロシアニン系染料も好ましい染料として挙げることができる。

【0162】さらに、特願平10-79912号明細書に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造がなく、アニオン構造を有するものを示す。例えば、(c1)アニオン性金属錯体、(c2)アニオン性カーボンブラック、(c3)アニオン性フタロシアニン、さらに(c4)下記一般式(X)で表される化合物などが挙げられる。こ

れらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、あるいは多価の陽イオンである。

【0163】

【化63】



【0164】ここで、(c1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属および配位子全体でアニオンとなるものを示す。

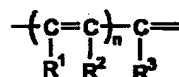
【0165】(c2)アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

【0166】(c3)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として、先に(c2)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを示す。

【0167】次に、前記(c4)一般式(X)で表される化合物について、詳細に説明する。前記一般式6中、G_aはアニオン性置換基を表し、G_bは中性の置換基を表す。X^{m+}は、プロトンを含む1~m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。Mは共役鎖を表し、この共役鎖Mは置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖Mは、下記式で表すことができる。

【0168】

【化64】

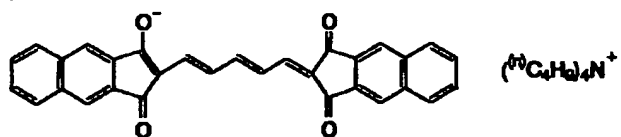


【0169】前記式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1~8の整数を表す。

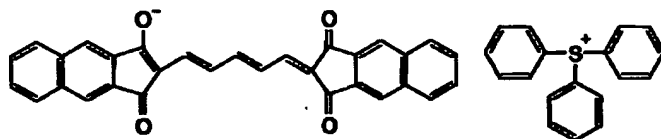
【0170】前記一般式(X)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のA-1~A-5のものが、好ましく用いられる。

【0171】

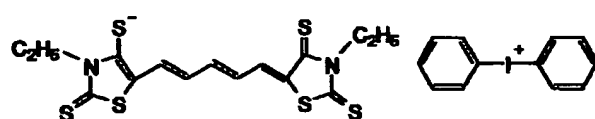
【化65】

59
A-1

A-2



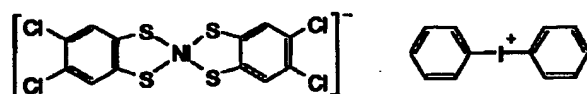
A-3



A-4

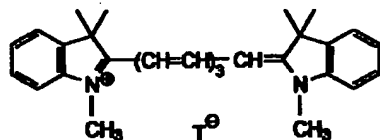


A-5

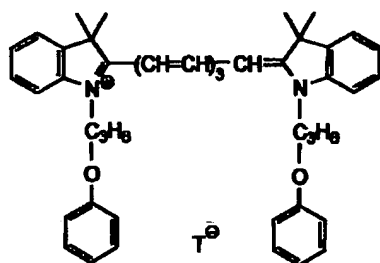


【0172】また、以下のCA-1～CA-44に示す * 【0173】
カチオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。 * 【化66】

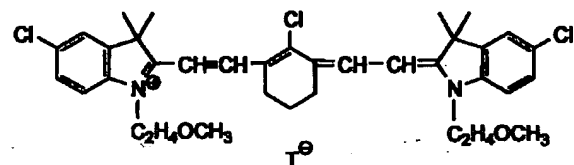
CA-1



CA-2



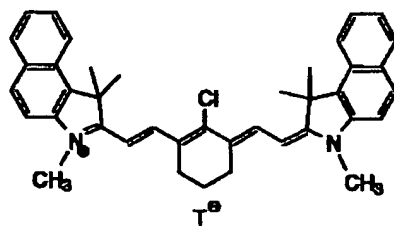
CA-3



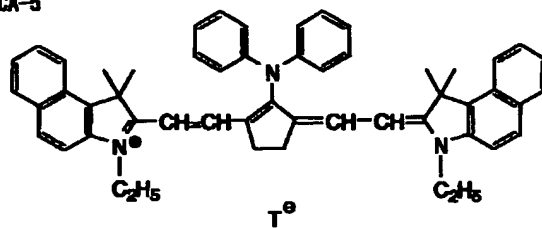
61

62

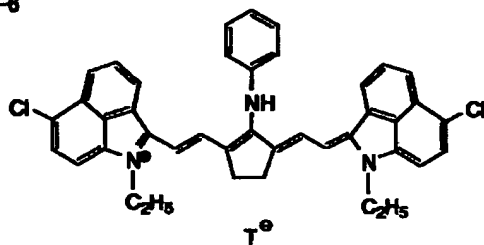
CA-4



CA-5



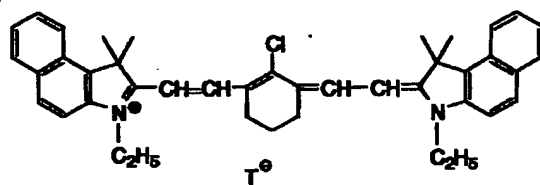
CA-6



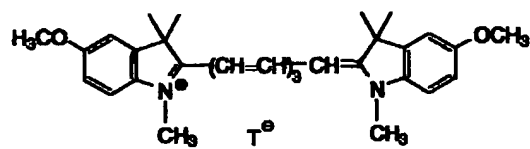
【0175】

* * 【化68】

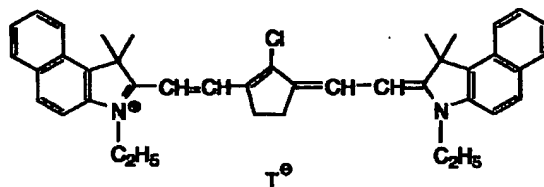
CA-7



CA-8



CA-9



【0176】

【化69】

(33)

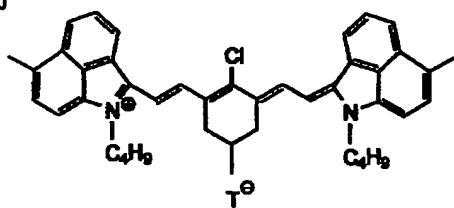
特開2002-221798

64

CA-10

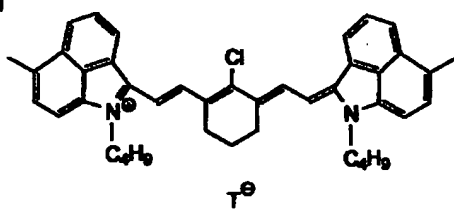
63

*【0177】
【化70】

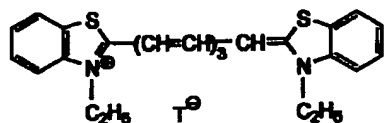


CA-11

10



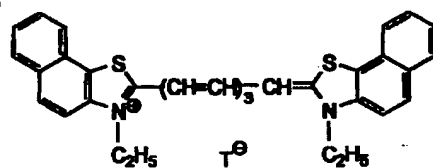
CA-12



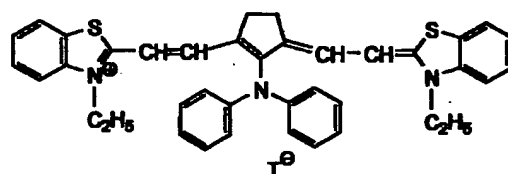
20

*

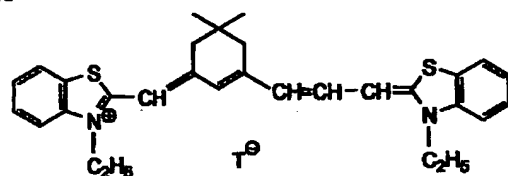
CA-13



CA-14

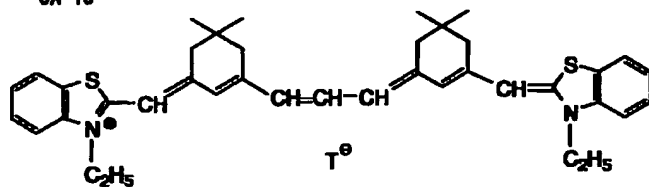


CA-15

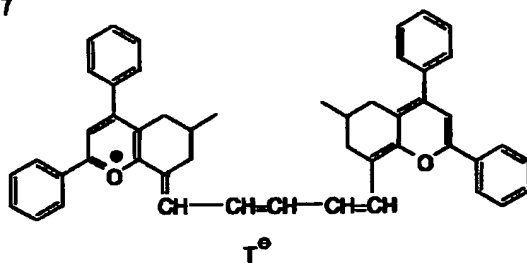


【0178】

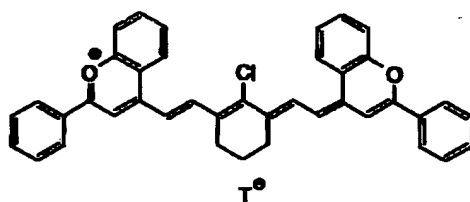
※ ※【化71】

65
CA-16

CA-17



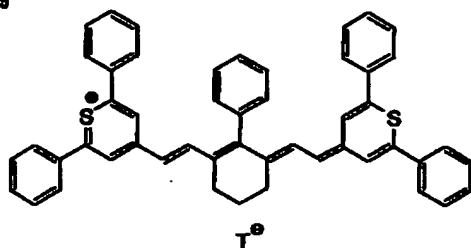
CA-18



【0179】

【化72】

CA-19

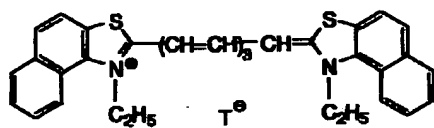


* 【0180】

【化73】

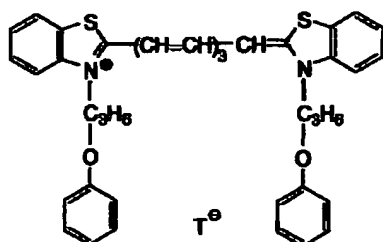
30

CA-20



40

CA-21



* 50

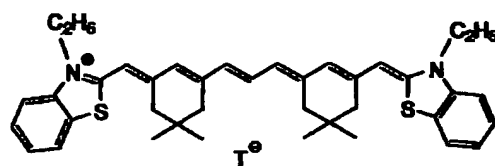
67

68

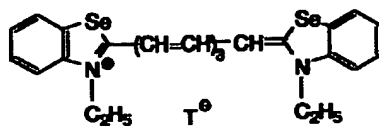
CA-22



CA-23



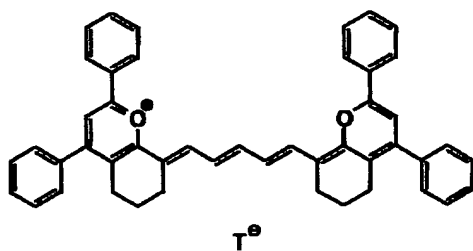
CA-24



【0181】

【化74】

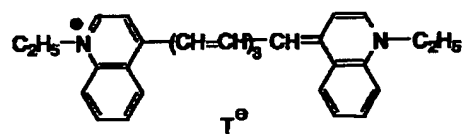
CA-25



*【0182】

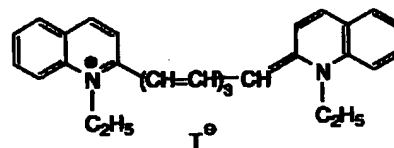
【化75】

CA-28

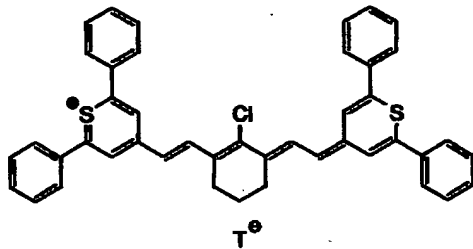


CA-29

30

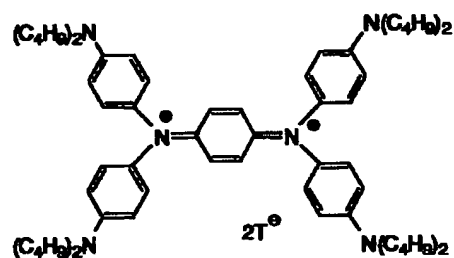


CA-26

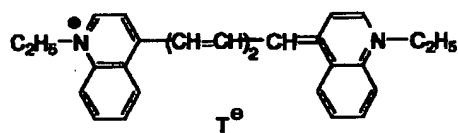


CA-30

40



CA-27

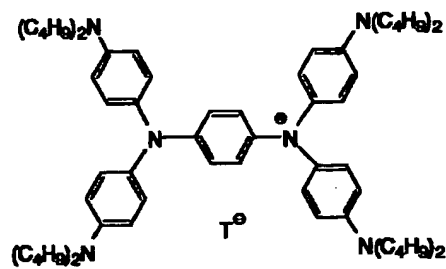


【0183】

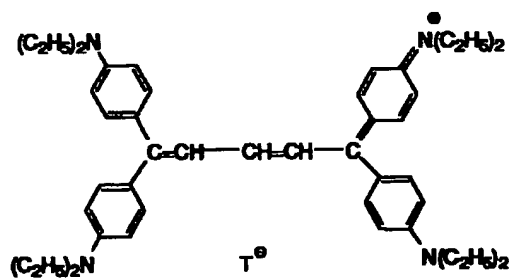
【化76】

*

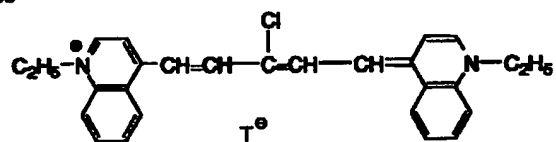
CA-31



CA-32



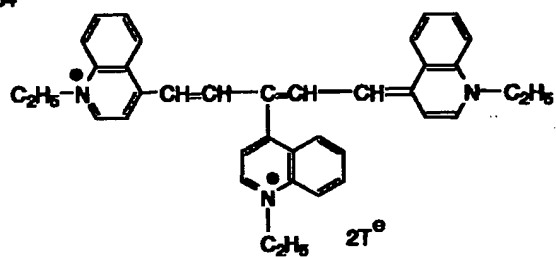
CA-33



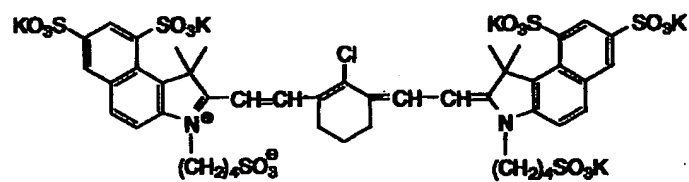
【0184】

* * 【化77】

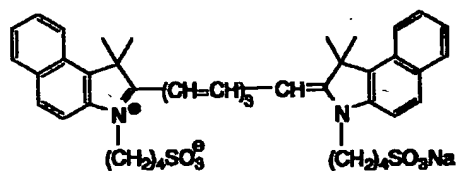
CA-34



CA-35

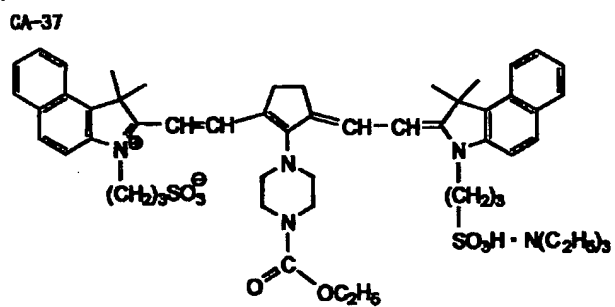


CA-36

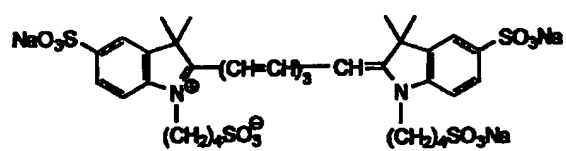


【0185】

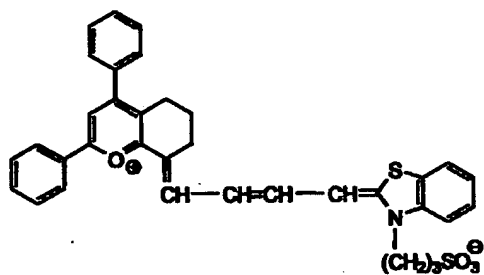
* * 【化78】



CA-38



CA-39



【0186】

【化79】

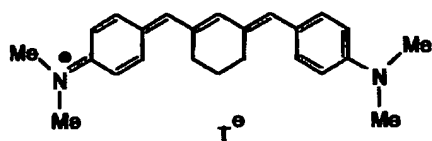
(38)

特開2002-221798

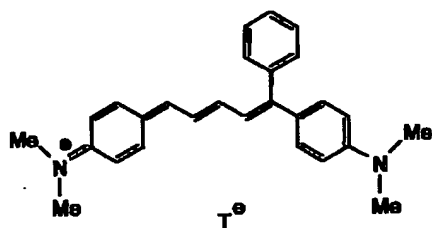
74

73

CA-40

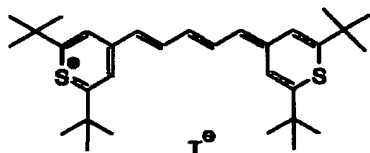
*【0187】
【化80】

CA-41



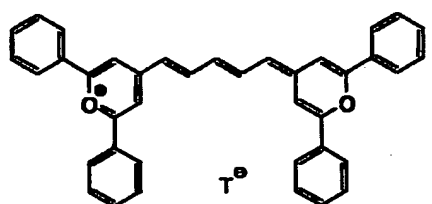
10

CA-42



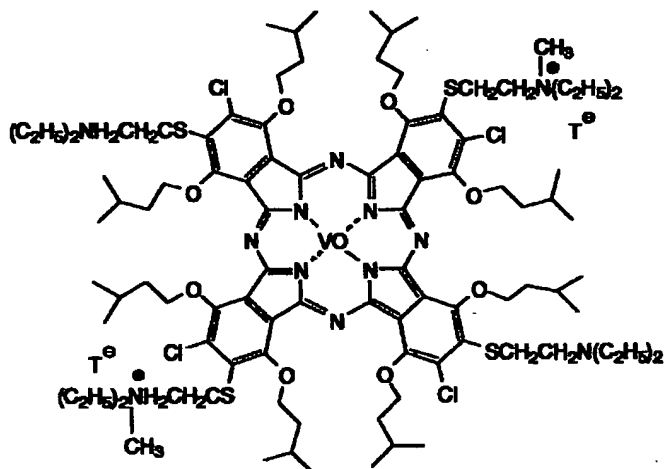
20

CA-43



CA-44

*



【0188】前記構造式中、T⁺は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン(F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、ルイス酸アニオン(BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。

※【0189】前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウ

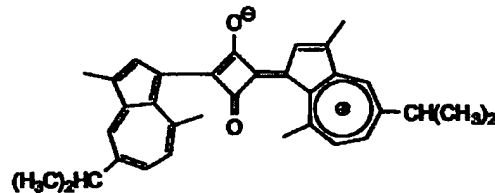
※50

75

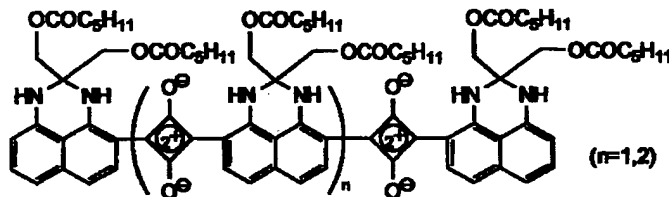
ンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0190】また前記アリールスルホン酸のアリールと*

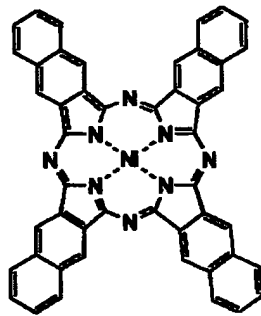
NA-1



NA-2



NA-3



【0193】

【化82】

76

*は、1個のベンゼン環からなるもの、2又は3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナプテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

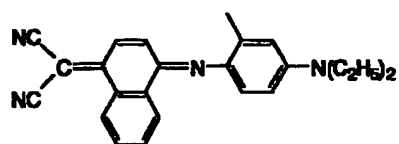
【0191】また、以下のNA-1～NA-12に示す非イオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

【0192】

【化81】

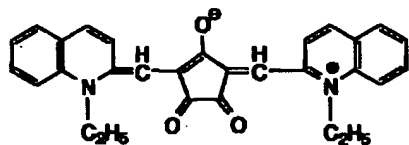
77

NA-4



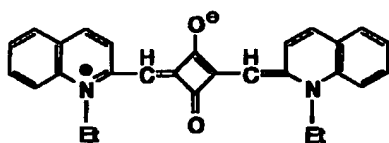
* [0194]
【化83】

NA-5

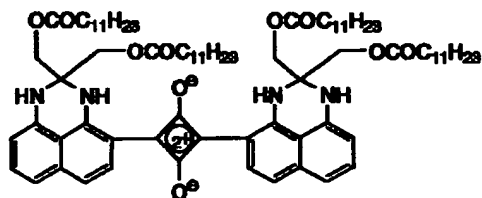


10

NA-6

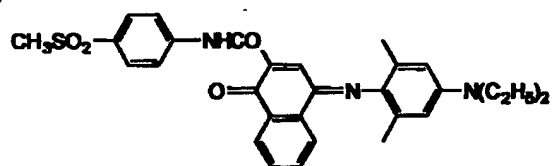


NA-7



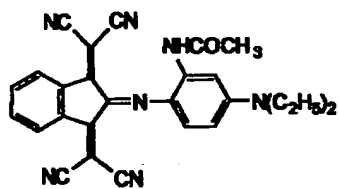
20

NA-8

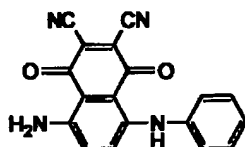


*

NA-9

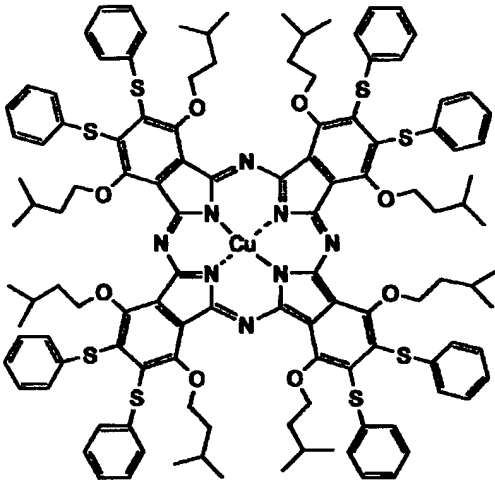


NA-10

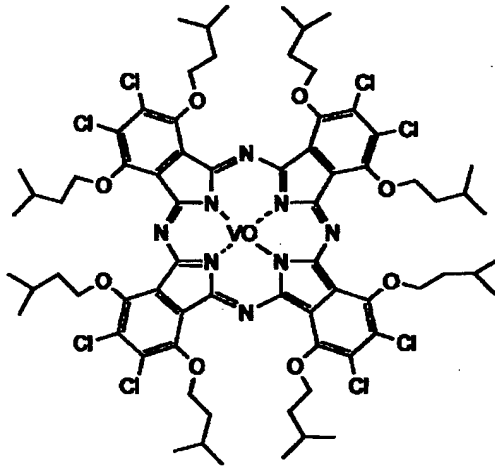


【0195】
【化84】

NA-11



NA-12



【0196】前記例示化合物中、特に好ましいアニオン性赤外線吸収剤としてはA-1が、カチオン性赤外線吸収剤としてはCA-7、CA-30、CA-40、およびCA-42が、非イオン性赤外線吸収剤としてはNA-11が挙げられる。

【0197】他の染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、ジインモニウム染料、アミニウム染料、スクワリリウム色素、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0198】また、増感色素として、他の顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年

刊)に記載されている顔料が利用できる。例えば、顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0199】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。前記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0200】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mであるのが好ましく、0.05 μ m~1 μ mであるのがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mであるのが特に好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは、分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0201】本発明における増感色素のさらにより好ましい例としては、上述の特公昭61-9621号記載のメロシアン色素、特開平2-179643号記載のメロシアン色素、特開平2-244050号記載のメロシアン色素、特公昭59-28326号記載のメロシアン色素、特開昭59-89303号記載のメロシアン色素、特開平8-129257号記載のメロシアン色素及び特開平8-334897号記載のベンゾピラン系色素を挙げることができる。及び上述の特開平11-209001号記載の赤外線吸収剤を挙げることができる。本発明における増感色素も単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。さらに本発明の光重合性組成物には、感度を一層向上させる、あるいは酸素による重

合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えても良い。

【0202】この様な共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号、特開昭51-82102号、特開昭52-134692号、特開昭59-138205、特開昭60-84305号、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号、Research Disclosure 33825号記載の化合物、等があげられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン、等が挙げられる。

【0203】共増感剤の別の例としてはチオールおよびスルフィド類、例えば、特開昭53-702号、特公昭55-500806号、特開平5-142772号記載のチオール化合物、特開昭56-75643号のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、β-メルカプトナフタレン等があげられる。また別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号記載の水素供与体、特開平6-308727号記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特開平6-250389号記載のリン化合物(ジエチルホスファイト等)、特願平6-191605号記載のSi-H、Ge-H化合物等があげられる。

【0204】また、本発明において増感色素を用いる場合、光重合性組成物中の光重合開始剤と増感色素のモル比は100:0~1:99であり、より好ましくは、90:10~10:90であり、最も好ましくは80:20~20:80である。上記共増感剤を使用する場合には光重合開始剤1重量部に対して、0.01~50重量部使用するのが適当であり、より好ましくは0.02~20重量部、最も好ましくは0.05~10重量部である。

【0205】〔付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物〕本発明の光重合性組成物には、上記の光重合開始剤及び増感色素の他、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有する。付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

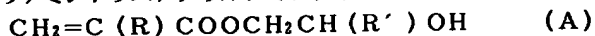
【0206】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カル

ボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0207】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0208】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレ

ート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キ*



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol.20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。本発明におい※

*シリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0209】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記的一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。

※て、これらのモノマーはプレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態で使用する。

【0210】その他、特願平11-268842号明細書記載の一般式(I)で表される構造を有するα-ヘテロ型モノマーも好適に利用できる。以下にα-ヘテロ型モノマーの具体例を示す。

【0211】

【表3】

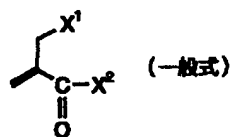


表-1




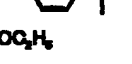





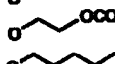
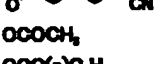
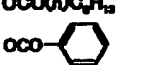


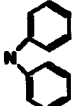


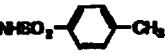






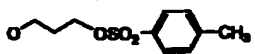


No.	X ¹	X ²
A-1	OH	OCH ₃
A-2	OH	O(n)C ₂ H ₅
A-3	OH	O(n)C ₁₂ H ₂₅
A-4	OH	
A-5	OH	
A-6	OH	
A-7	OH	
A-8	OCH ₃	OC ₂ H ₅
A-9		O(n)C ₂ H ₅
A-10	O(n)C ₂ H ₅	OCH ₃
A-11		
A-12		OCH ₃
A-13		OCH ₃
A-14		OCH ₃
A-15		OC ₂ H ₅
A-16		OC ₂ H ₅
A-17	OCOCH ₃	OCH ₃
A-18	OCO(n)C ₂ H ₅	OCH ₃
A-19	OCO- 	OCH ₃
A-20	OSO ₂ CH ₃	OCH ₃
A-21	OSO ₂ (n)C ₂ H ₅	OCH ₃

表-1(つづき)

No.	X'	X'
A-22		OCH_3
A-23	OSO_2CF_3	OC_2H_5
A-24	SCH_3	OC_2H_5
A-25	$\text{S}(n)\text{C}_2\text{H}_5$	OC_2H_5
A-26		OC_2H_5
A-27		OCH_3
A-28		OOH_3
A-29	F	$\text{O}(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
A-30	F	
A-31	Cl	OCH_3
A-32	Cl	
A-33	Br	$\text{O}(n)\text{C}_6\text{H}_5$
A-34	Br	
A-35	I	$\text{O}(n)\text{C}_6\text{H}_5$
A-36	I	
A-37		OC_2H_5
A-38		OC_2H_5
A-39		OC_2H_5
A-40		OC_2H_5
A-41		OC_2H_5
A-42		OC_2H_5

表-1(つづき)

No.	X'	X'
A-43		OC_2H_5
A-44		OC_2H_5
A-45		OC_2H_5
A-46	NHCOCH_3	OCH_3
A-47	$\text{NHCO}(n)\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{O}(n)\text{C}_2\text{H}_5$
A-48		OCH_3
A-49	NHSO_2CH_3	$\text{O}(n)\text{C}_2\text{H}_5$
A-50		$\text{O}(n)\text{C}_2\text{H}_5$
A-51	OCOCH_3	
A-52	OCOCH_3	
A-53	OCOCH_3	
A-54	OCOCH_3	
A-55	OCOCH_3	
A-56	OOCOC_2H_5	
A-57	OOCOC_2H_5	
A-58	OOCOC_2H_5	
A-60		OCH_3

【0214】

* * 【表6】

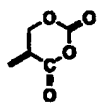
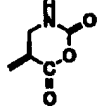
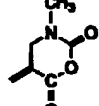
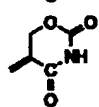
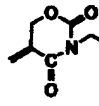
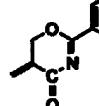
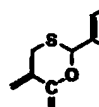
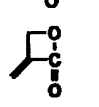
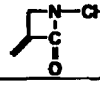
表-1(つづき)

No.	X ¹	X ²
A-70	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃ H ₂
A-71	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂
A-72	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H
A-73	OCH ₂ -C ₆ H ₅	OH
A-74	OCH ₂ -C ₆ H ₅	O ⁻ Na ⁺
A-75	OCH ₂ -C ₆ H ₅	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H
A-76	OCH ₂ -C ₆ H ₅	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ K ⁺
A-77	OCH ₂ CH ₂ CH ₂	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃ (C ₂ H ₅) ₂
A-78	OCH ₂ CH ₂ CH ₂	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ -C ₆ H ₁₁
A-79	OH	OC ₂ H ₅
A-80	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCCH ₃	OCH ₃
A-81	OC(=O)NH-C ₆ H ₅	OCH ₃
A-82	OC(=O)NHBO ₂ -C ₆ H ₄ -	OCH ₃
A-83	NH-C(=O)NH-C ₆ H ₅	OCH ₃
A-84	NHCO ₂ (n)C ₂ H ₅	OCH ₃
A-85	OCSNH(n)C ₂ H ₅	OCH ₃

【0215】

* * 【表7】

(B群) 表-2

B-1	
B-2	
B-3	
B-4	
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	
B-9	

【0216】

* * 【表8】

II) 2官能型
(C群)

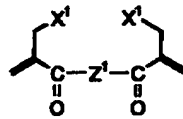



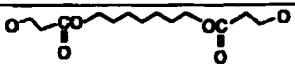
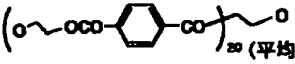
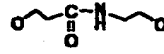


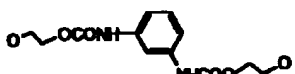
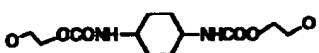

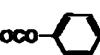
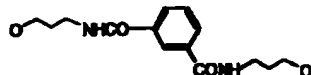

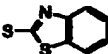



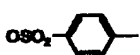
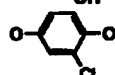

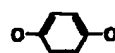
表-3

No.	X'	Z'
O-1	OH	
O-2	OH	
O-3	OCOCH ₃	
O-4	OCOCH ₃	
O-5	OH	
O-6	OH	
O-7	OH	
O-8	OH	
O-9	OCH ₃	
O-10		
O-11	OCOC ₂ H ₅	
O-12	OCOC ₂ H ₅	
O-13	OH	
O-14	OCOCH ₃	

【0217】

* * 【表9】




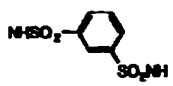


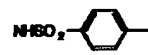

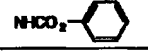

表-3(つづき)

No.	X'	Z'
O-15		
O-16	OH	 (平均数)
O-17	OH	
O-18	OH	
O-19	OCOCH ₃	
O-20	OCOCH ₃	
O-21	OCO(n)Pr	
O-22	OCO(n)Pr	
O-23		
O-24	SCH ₃	
O-25		
O-26	SCOOCH ₃	
O-27	OSO ₃ CH ₃	
O-28		
O-29		

【0218】

* * 【表10】

表-3(つづき)

No.	X'	Z'
O-30		
O-31		
O-32	F	
O-33	NHCOCH ₃	
O-34		
O-35		

【0219】

※ ※ 【表11】

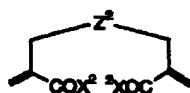
99
(D群)

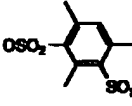
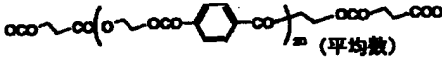

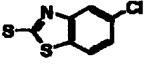


表-4

No.	X ²	Z ²
D-1	OCH ₃	
D-2	OCH ₃	
D-3	OC ₂ H ₅	
D-4	OC ₂ H ₅	
D-5		
D-6		
D-7	OCH ₃	
D-8	OCH ₃	
D-9	O(n)C ₂ H ₅	
D-10	O(n)C ₂ H ₅	
D-11		
D-12		
D-13	OCH ₃	
D-14	OCH ₃	

【0220】

* * 【表12】

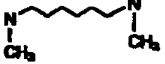
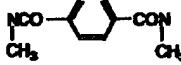
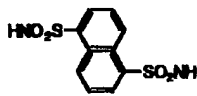
表-4(つづき)

No.	X ^a	Z ^a
D-15	OCH ₃	OSO ₂ CCCCCCCCSO ₂ O
D-16	O(n)C ₁₂ H ₂₅	
D-17	OCH ₃	OCOCCCCCOOCCCCCOOCCCCCOO
D-18	OCH ₃	OCOCCCCCONHCCCCCONHCOCCCCCOO
D-19	OCH ₃	 (平均数)
D-20	OC ₂ H ₅	OCOCCCCCONHCCCCO
D-21	OCH ₃	OCOCCCCCO
D-22	SCH ₃	OCOCCCCOCO
D-23		OCOCCCCOCO
D-24		OCOCCCCOCO
D-25		OCOCCCCOCO
D-26		OCOCCCCOCO
D-27	NH(n)C ₁₂ H ₂₅	OCOCCCCOCO
D-28	OCH ₃	SCCCCCCCCS
D-29	OCCOH	SCCCCCCCCS
D-30	OCCCCOCOCH ₃	NHCOCCCCCONH

【0221】

* * 【表13】

表-4(つづき)

No.	X ^a	Z ^a
D-31	OCH ₃	
D-32	OCH ₃	
D-33	OCH ₃	NHCOOCCCCOCONH
D-34	OCH ₃	
D-35	OC ₂ H ₅	O

【0222】

* * 【表14】

ii) 3官能型以上

E群

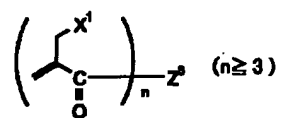
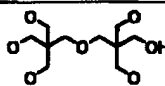









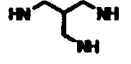




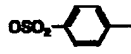


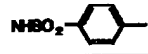



表-5

No.	X ¹	Z ²
E-1	OH	
E-2	OCH ₃	
E-3	OCOCH ₃	
E-4	OH	
E-5	OCOCH ₃	
E-6		
E-7	OH	
E-8	OH	
E-9	OH	





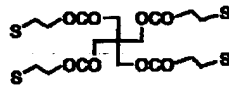

表5(つづき)

No.	X'	Z'
E-10	OCOCH_3	
E-11	SCH_3	
E-12	Cl	
E-13	Br	
E-14		
E-15		
E-16		
E-17	$\text{OCO}(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	
E-18		
E-19		
E-20		
E-21	NHCOOCH_3	
E-22		

【0224】

* * 【表16】

表5(つづき)

No.	X'	Z'
E-23		
E-24		
E-25	OH	
E-26	OH	

【0225】

* * 【表17】

107

F 群

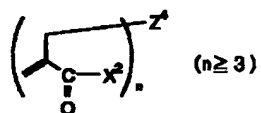


表-8

No.	X ²	Z ¹
F-1	OH	
F-2	OOH ₃	
F-3	OCH ₃	
F-4	OCH ₃	
F-5	OC ₂ H ₅	
F-6	OCH ₃	
F-7	OCH ₃	
F-8	O(n)C ₂ H ₅	
F-9		
F-10	O(n)C ₁₂ H ₂₅	

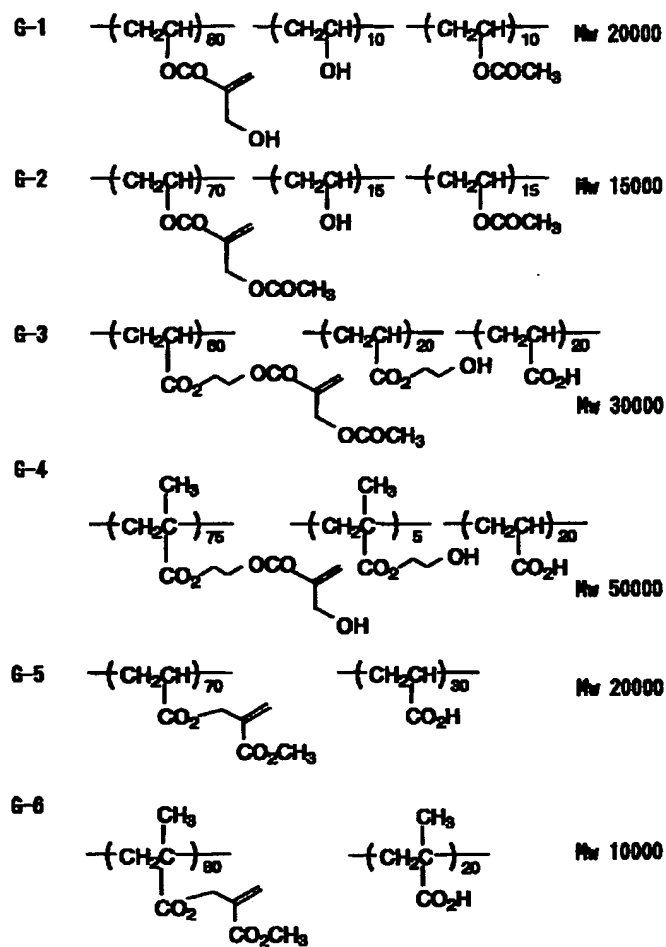
表-8(つづき)

No.	X ²	Z ¹
F-11		
F-12	$\text{NH}-(n)\text{C}_2\text{H}_5$	
F-13	Cl	
F-14	C^+Na^-	
F-15		
F-16	OCH_3	
F-17	OCH_3	
F-18	OCH_3	
F-19		
F-20		
F-21	OCH_3	
F-22		

【0227】

* * 【化85】

iv) 高分子型

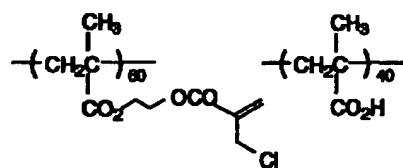


(58)

特開2002-221798

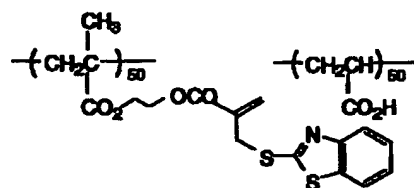
113
6-7

114



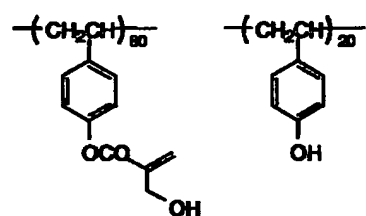
Mw 20000

6-8



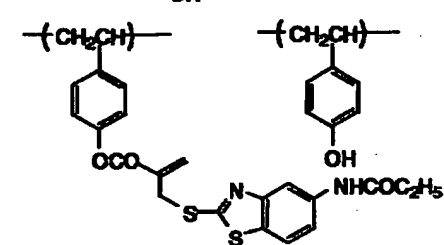
Mw 20000

6-9



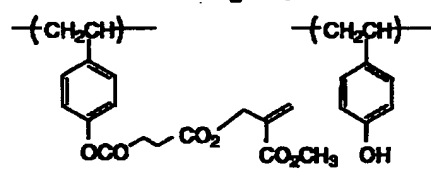
Mw 5000

6-10



Mw 10000

6-11



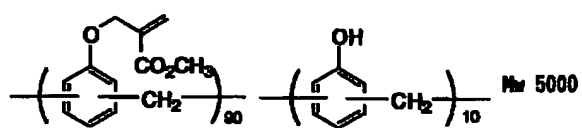
Mw 10000

【0229】

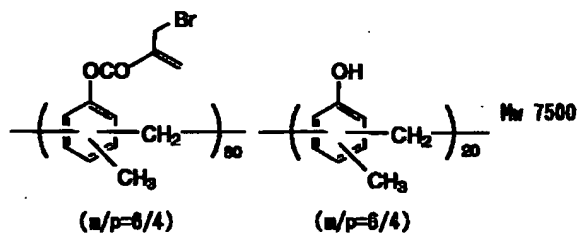
* * 【化87】

115
6-12

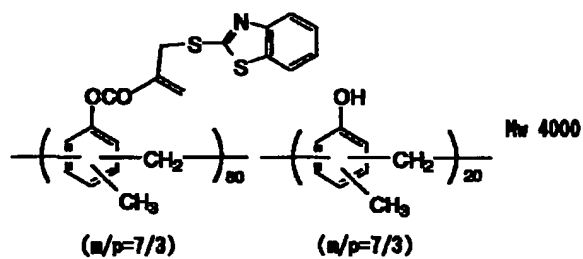
116



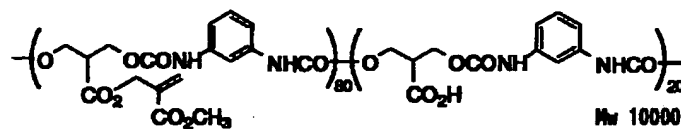
6-13



6-14

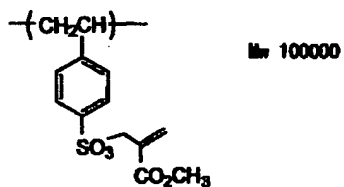


6-15

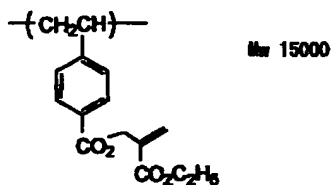


【0230】

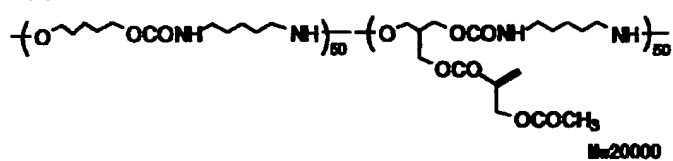
* * 【化88】

117
G-16

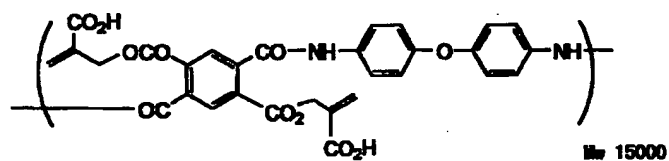
G-17



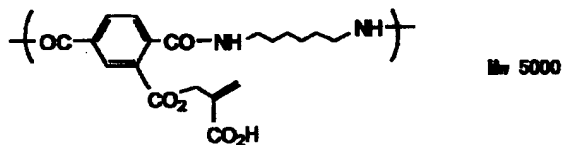
G-18



G-19



G-20

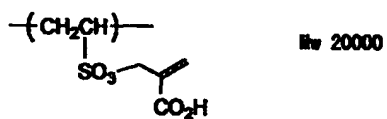


【0231】

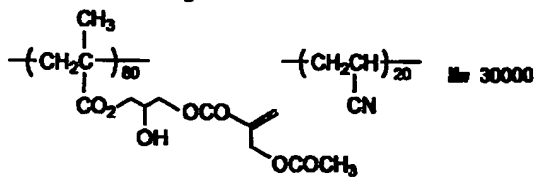
* * 【化89】

119

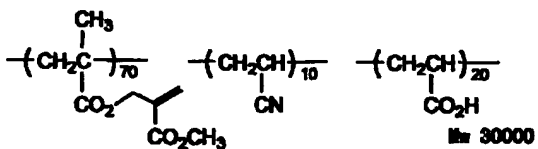
G-21



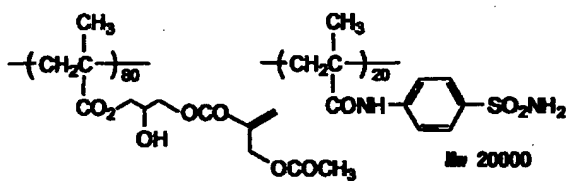
G-22



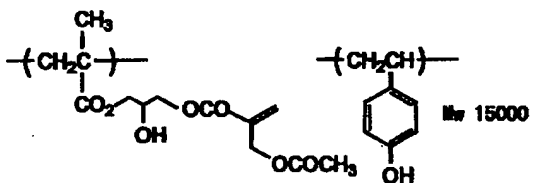
G-23



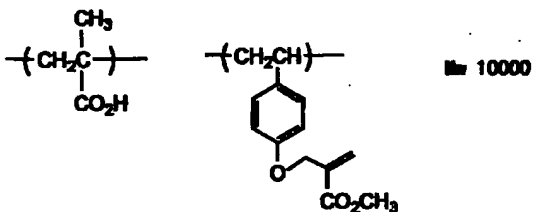
G-24



G-25



G-26



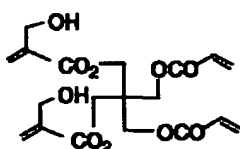
【0232】

【化90】

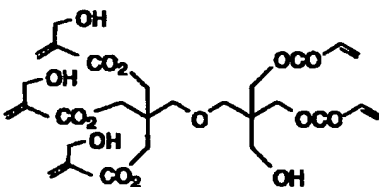
121

v)その他
(H群)【0233】
【化91】

H-1

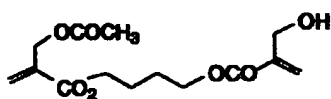


H-2

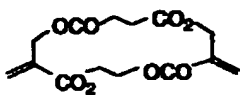


10

H-3

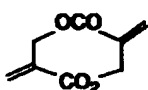


H-4

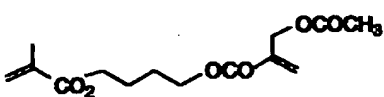


20

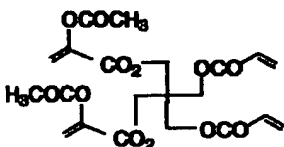
H-5



H-6



H-7

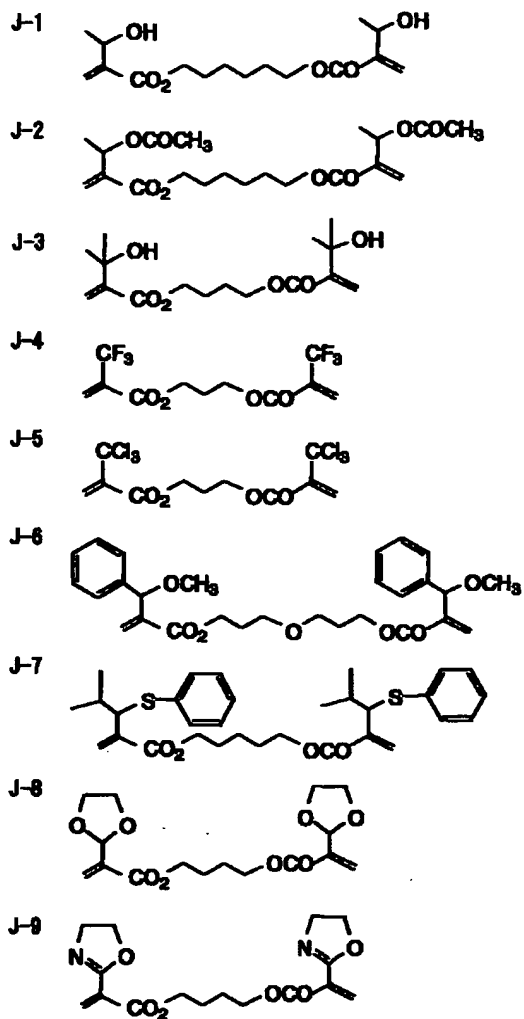


30

123

(J群)

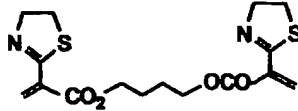
124



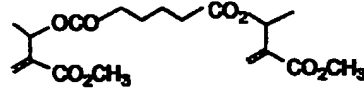
【0234】

* * 【化92】

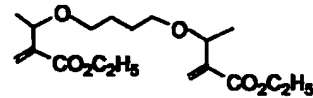
J-10



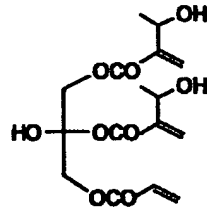
J-11



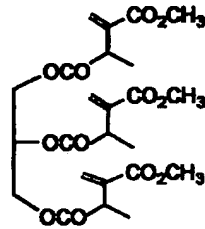
J-12



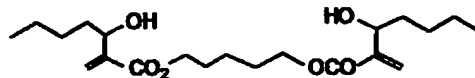
J-13



J-14



J-15



【0235】全ての重合性基含有化合物の使用量は光重合性組成物の全成分の重量に対して、通常1～99.9%、好ましくは5～90.0%、更に好ましくは10～70%の量が使用される。(ここで言う%は重量である)。

【0236】〔線状有機高分子重合体〕本発明の光重合性組成物には、バインダーとしての線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、現像剤として水、弱アルカリ水或いは有機溶剤のいずれが使用されるかに応じて適宜選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加*50

*重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサライド等が有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェ

ニル)ーアロパンとエビクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし組成物の全成分の重量に対して90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は3/7~5/5である。

【0237】重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に光重合性組成物製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%~約10重量%が好ましい。

【0238】着色剤等

さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%~約5重量%が好ましい。

【0239】その他の添加剤

さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、

エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0240】また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。その他、感光層と後述の中間層との密着性向上や、未露光感光層の現像除去性を高めるための添加剤を添加することが可能である。例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることが可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0241】本発明の光重合性組成物を後述の中間層上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2~50重量%が適当である。

【0242】感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²~約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5~5g/m²である。

【0243】「金属と錯体を形成しうる化合物を含有す

る層(中間層)本発明の光重合性平版印刷版は、前述の感光層と後述のアルミニウム支持体との間に金属と鉛体を形成しうる化合物を含有する中間層を有している。「金属と鉛体を形成しうる化合物」金属と鉛体を形成しうる化合物とは、アルミニウム支持体に微量に含有される金属異元素(例えば、鉄、マンガン、銅、クロム、亜鉛、ニッケル等)と鉛体を形成することによって、該金属とハロゲン原子を置換基として有する光重合開始剤との反応によるラジカルの発生を抑制する化合物であり、リン酸化合物、ホスホン酸化合物、アミン化合物、カルボン酸化合物、アルコール化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。これら化合物は、鉛体形成が容易であることから該官能基を2個以上有する化合物が好ましい。また、これら化合物は低分子であってもよいし、オリゴマー、あるいはポリマーであってもよい。具体的には、安息香酸、イミノ二酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、7-ヨード-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸、2-アミノ-2-プロピルホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸、タイロン、ソクロムバイオレットR、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、シュウ酸、オキシ二酢酸、サリチル酸、5-スルホサリチル酸、8-ヒドロキシ-7-(アリアルゾ)-キノリン-5-スルホン酸、フェニルセリン、アセトヒドロキサム酸、3-ヒドロキシ-5, 7-ジスルホ-2-ナフトエ酸、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸、スルホキシ、オキシ、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-チメチル-3, 5-オクタンジオン、トリフルオロアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ジビバロイルメタン、マロン酸、コハク酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(1, 1-ベンゾピラン)-3, 5, 7-トリオール、3-ヒドロキシ-7-スルホ-2-ナフトエ酸、1, 2-ジヒドロキシナフタレン-4-スルホン酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、N-(ホスホノメチル)-イミノ二酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-イミノ二酢酸、イミノビス(メチレンホスホン酸)、酒石酸、1-オキソプロパン-1, 2-ジカルボン酸、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、クエン酸、デスフェリフェリオキサミン-B, 1, 7-ジヒドロキシ-4-スルホ-2-ナフトエ酸、グルタミン酸、ピリドキサー-5-(ジヒドロホスフェート)、ニトリロ三酢酸、アミノ(フェニル)メチレン-ジホスホン酸、エチレンビス[イミノ(2-ヒドロキシフェニル)メチレン(メチル)-ホスホン酸]、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジニトリロ-N, N', N'-三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、トリメチレレンジニトリロ四酢酸、シクロヘキサジ

アミン四酢酸、(2-ヒドロキシトリメチレン)-ジニトリロ四酢酸、エチレンビス(オキシエチレンジニトリロ)四酢酸、N, N, N', N'', N'''-ジエチレントリアミン-五酢酸、N, N, N', N'', N''', N'''-テトラエチレントトラミン-六酢酸、セミーキシレノールオレンジ、セミーメチルチモールブルー、3-ヒドロキシグルタミン酸、ホスホセリン、アミノ-3-ホスホプロピオン酸、グリホスフェート、フェニルホスホン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ポリビニルホスホン酸等が挙げられる。これらの中で、遷移金属と鉛体を形成しうる化合物が好ましく、アルミニウム支持体に含まれる金属異元素の主成分である鉄、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛と鉛体を形成しうる化合物は特に好ましい。また、25℃、該金属イオンが1モル/リットルであるような水溶液において、鉛体安定度定数の自然対数値が3以上である化合物は保存安定性に優れるのでさらに好ましい。

【0244】「支持体」本発明の光重合性平版印刷版を得るには上記中間層及び感光層を、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体上に設ける。好適なアルミニウム支持体は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にはアルミニウムがラミネートまたは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知利用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0245】またアルミニウム支持体は、陽極酸化皮膜を設けるための処理を行う前に、粗面化(砂目立て)処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、などの表面処理がなされていることが好ましい。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ、磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸、硝酸等の電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することが

できる。また、アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0246】さらに、粗面化したのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、もしくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0247】また、米国特許第3658662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

【0248】「保護層」本発明の光重合性平版印刷版は、通常露光を大気で行うため、感光層の上に、さらに、保護層を有している。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物（水溶性ポリマーともいう）を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体

例としては71~100モル%加水分解され、分子量が重量平均分子量で300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0249】保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、低分子物質遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程低分子物質遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に低分子物質遮断性を高めると、製造時、生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすい。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許第292501号、米国特許第44563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0250】さらに保護層には他の機能を付与することもできる。例えば、光源としてレーザー光を使用する場合、感光性組成物としてはその光源波長での感光性には優れるが、他の波長では感光してほしくない場合がある。例えば、光源が750nm以上の赤外領域のものであれば、実質上明室で使用することができるが、実際には蛍光灯の光など短波の光でも感光する場合がある。その場合には、光源の光透過性に優れ、かつ700nm未満の波長光を効率良く吸収しうる着色剤（水溶性染料等）の添加が好ましい。また、別の例として光源が450nm以下の紫外領域のものであれば、実質上セーフライト下で使用することができる。しかし実際には、500nm以上の可視光により感光する場合がある。その場

合には、光源の光透過性に優れ、かつ500nm以上の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高めることができる。

【0251】本発明の光重合性平版印刷版は、通常、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性平版印刷版から平版印刷版の製版に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液が挙げられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。このようなアルカリ溶液の濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

【0252】また、このようなアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号および同第3615480号に記載されているものを挙げることができる。さらに、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0253】その他、本発明の光重合性平版印刷版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。本発明による走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。光源としてはレーザーが好ましく、例えば、350~450nmの波長の入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。

【0254】ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW~1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW~1W）、He-

Cdレーザー（441nm、325nm、1mW~100mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG（YVO₄）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW~1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）、半導体レーザー系として、KNbO₃、リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm~450nm、5mW~100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm~350nm、5mW~100mW）、AlGaInN（350nm~450nm、5mW~30mW）その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1~10mJ）、XeF（351nm、パルス10~250mJ）

【0255】特にこの中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー400~410nm、5~30mW）が波長特性、コストの面で好適である。その他、450nm~700nmの入手可能な光源としてはAr+レーザー（488nm）、YAG-SHGレーザー（532nm）、He-Neレーザー（633nm）、He-Cdレーザー、赤色半導体レーザー（650~690nm）、及び700nm~1200nmの入手可能な光源としては半導体レーザー（800~850nm）、Nd-YAGレーザー（1064nm）が好適に利用できる。

【0256】その他、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザーランプ（ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなど）、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できるが、安価な点で上述の350nm以上のレーザー光源が特に好ましい。また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。また本発明の感光層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像といった方式を行うこともできる。

【0257】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【支持体の作成】厚さ0.24mm、幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板を用いて以下のよう連続的に処理を行った。

【0258】(a) 既存の機械的粗面化装置を使って、比重1.12の研磨剤（パミス）と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は40~45μm最大粒径は200μmだった。ナイロンブラシの材質は6・1

0ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシはφ300mmのステンレス製の筒に穴を開けて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラー(φ200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラーはブラシを回転させる駆動モーターの負荷が、ブラシローラーをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kwプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じで回転数は200rpmであった。

【0259】(b)アルミニウム板を苛性ソーダ濃度2.6重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%、温度70℃でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を0.3g/m²溶解した。その後スプレーによる水洗を行った。

(c)温度30℃の硝酸濃度1重量%水溶液(アルミニウムイオン0.5重量%含む)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

(d)60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸1重量%水溶液(アルミニウムイオン0.5重量%、アンモニウムイオン0.007重量%含む)、温度40℃であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが2msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で255C/cm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0260】(e)アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウ*

(中間層塗布液)

下記表-7の金属と錯体を形成しうる化合物[Q]	0.75 g
メタノール	200 g

【0264】(感光層の調製)上記のように形成された40※乾燥させ感光層を形成させた。
中間層上に下記組成の感光層形成溶液を乾燥塗布量が1.5g/m²となるように塗布し、100℃で1分間※

(感光層形成溶液)

下記表-7の光重合開始剤[X]	0.2 g
下記表-7の増感色素[Y]	0.2 g
下記表-7の高分子バインダー[Z]	2.0 g
下記表-7の重合性化合物[R]	1.5 g
下記表-7の添加剤[S]	0.3 g
フッ素系界面活性剤	0.03 g

(※)フッ素系界面活性剤:大日本インキ化学工業(株)製)

*ム板を0.2g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したビットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(f)温度60℃の硫酸濃度25重量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5重量%含む)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

10 【0261】(g)既存の二段給電電解処理法の陽極酸化装置(第一および第二電解部長各6m、第一給電部長3m、第二給電部長3m、第一及び第二給電電極長各2.4m)を使って電解部の硫酸濃度170g/リットル(アルミニウムイオンを0.5重量%含む)、温度38℃で陽極酸化処理を行った。その後スプレーによる水洗を行った。この時、陽極酸化装置においては、電源からの電流は、第一給電部に設けられた第一給電電極に流れ、電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第一電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させ、第一給電部に設けられた電解電極を通り、電源に戻る。一方、電源からの電流は、第二給電部に設けられた第二給電電極に流れ、同様に電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第二電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させるが、電源から第一給電部に給電される電気量と電源から第二給電部に給電される電気量は同じであり、第二給電部における酸化皮膜面での給電電流密度は、約25A/dm²であった。第二給電部では、1.35g/m²の酸化皮膜面から給電することになった。最終的な酸化皮膜量は2.7g/m²であった。このアルミニウム板は鉄を0.1重量%、銅を0.02重量%、チタンを0.02重量%含む。

【0262】[中間層の塗設]上記支持体表面上に、乾燥塗布重量が10mg~35mg/m²となるように下記組成の液を塗布後、100℃で30秒間乾燥させ、中間層を形成した。

【0263】

137

138

熱重合禁止剤

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミシアルミニウム塩 0.01g

顔料分散物

2.0g

顔料分散物の組成

Pigment Blue 15:6 15重量部

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 10重量部

(共重合モル比/83/17)

シクロヘキサノン 15重量部

メトキシプロピルアセテート 20重量部

アロピレングリコールモノメチルエーテル 40重量部

メチルエチルケトン 20g

アロピレングリコールモノメチルエーテル 20g

【0266】(保護層の調整) 上述の感光層上に、ポリ *平版印刷版(感材)を作製した。

ビニルアルコール(ケン化度98%、重合度550)3 【0267】

重量%の水溶液乾燥塗布重量が2g/m²となるように 【表19】

塗布、100℃で2分間乾燥し、下記表-7の光重合性*

<表-7:実施例>

	X	Y	Z	R	S	Q	光源 (nm)
実施例 1	X-1	Y-1	Z-1	R-4	なし	A	400
" 2	X-2	Y-1	Z-2	R-4	なし	A	400
" 3	X-3	Y-2	Z-2	R-1	S-1	C	400
4	X-4	Y-3	Z-2	R-1	S-2	B	400
5	X-4	Y-1	Z-3	R-3	S-1	A	400
6	X-4	Y-3	Z-1	R-4	S-3	C	400
7	X-5	Y-2	Z-3	R-1	S-2	C	400
8	X-5	Y-1	Z-2	R-4	なし	B	400
9	X-5	Y-2	Z-1	R-3	S-2	B	400
10	X-5	Y-1	Z-3	R-2	S-1	A	400
11	X-6	Y-3	Z-2	R-2	S-2	C	400
12	X-7	Y-2	Z-1	R-4	S-3	B	400
13	X-8	Y-3	Z-2	R-1	S-1	C	400
14	X-4	Y-4	Z-1	R-1	なし	A	532
15	X-5	Y-5	Z-2	R-2	S-4	C	532
16	X-7	Y-6	Z-3	R-4	S-1	B	532
17	X-8	Y-7	Z-1	R-2	なし	A	830
18	X-9	Y-7	Z-1	R-2	なし	A	830
19	X-10	Y-7	Z-1	R-1	なし	B	830
20	X-8	Y-8	Z-2	R-2	なし	B	830
21	X-9	Y-8	Z-2	R-4	なし	C	830
22	X-10	Y-9	Z-3	R-4	なし	C	830
比較例 1	X-1	Y-1	Z-1	R-1	なし	なし	400
" 2	X-2	Y-1	Z-1	R-1	なし	なし	400
" 3	X-3	Y-2	Z-2	R-2	S-1	なし	400
4	X-4	Y-3	Z-2	R-2	S-2	なし	400
5	X-5	Y-1	Z-3	R-3	S-2	なし	400
6	X-6	Y-2	Z-1	R-4	S-3	なし	400
7	X-1	Y-4	Z-1	R-1	なし	なし	532
8	X-4	Y-5	Z-2	R-2	S-4	なし	532
9	X-5	Y-6	Z-3	R-4	S-1	なし	532
10	X-8	Y-8	Z-2	R-2	なし	なし	830
11	X-9	Y-8	Z-2	R-4	なし	なし	830
12	X-10	Y-9	Z-3	R-4	なし	なし	830

<表中の金属カブリを抑制する化合物>

A エチレンジアミン四酢酸

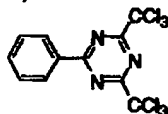
B N-(ホスホノメチル)-イミノ二酢酸

C 没食子酸

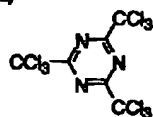
【0268】なお、感光層に用いる光重合開始剤〔X〕、増感色素〔Y〕、高分子バインダー〔Z〕、重合性化合物〔R〕、添加剤〔S〕を以下に示す。

* 【0269】
【化93】

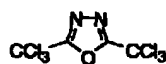
(X-1)



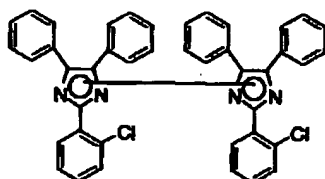
(X-2)



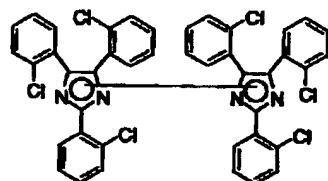
(X-3)



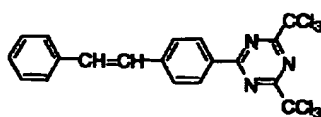
(X-4)



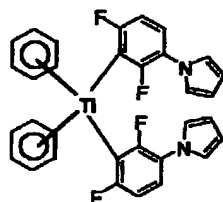
(X-5)



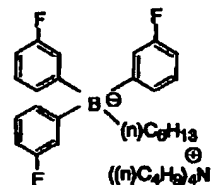
(X-6)



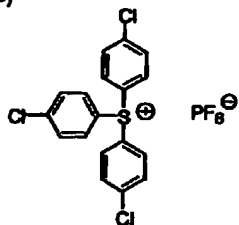
(X-7)



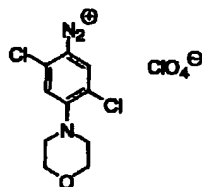
(X-8)



(X-9)

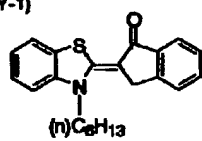


(X-10)



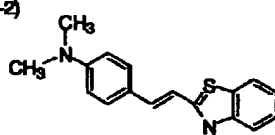
【0270】

※ ※ 【化94】

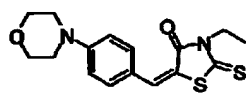
141
(Y-1)

142

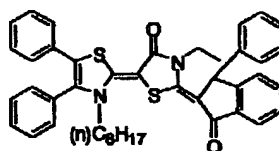
(Y-2)



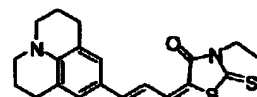
(Y-3)



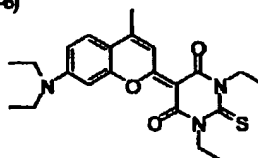
(Y-4)



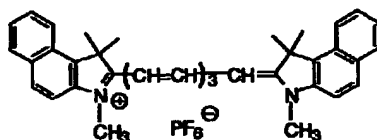
(Y-5)



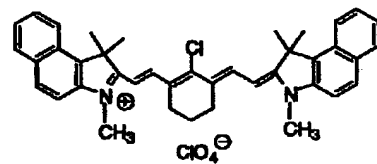
(Y-6)



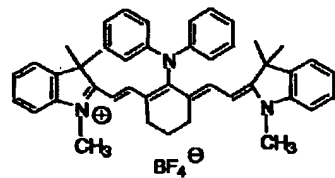
(Y-7)



(Y-8)



(Y-9)



143
(Z-1)

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=70/30mol%の共重合体

Mw 100000

(Z-2)

アリルメタクリレート/メタクリル酸=80/20mol%の共重合体

Mw 120000

(Z-3)

エチルメタクリレート/メタクリル酸=85/15mol%の共重合体

Mw 100000

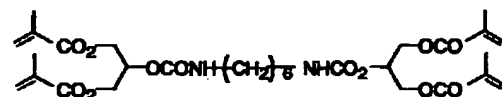
(R-1)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート (ATMNT)

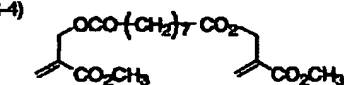
(R-2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)

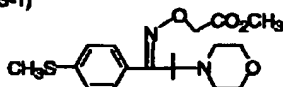
(R-3)



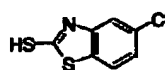
(R-4)



(S-1)



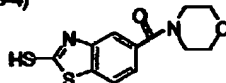
(S-2)



(S-3)



(S-4)



【0272】(感度の評価) このように得られた感材は、上記表-7に示す露光波長に応じてそれぞれ異なる光源を利用し、感度評価を行った。たとえば、400nmの半導体レーザー、532nmのFD-YAGレーザー、830nmの半導体レーザーをそれぞれ用い大気中で露光した。下記組成の現像液に25℃、10秒間浸漬し、現像を行い、画像ができるその最小露光量からそれぞれの露光条件での感度を mJ/cm^2 単位で算出した。この数値が小さい方が高感度である。但し、光源波長が違う*

(現像液の組成)

DP-4 (富士写真フイルム社製)

65.0g

水

880.0g

リボミンLA (20%水溶液、ライオン(株)社製)

50.0g

【0274】(保存安定性の評価) レーザ露光前の上記感光材料を高温条件下(60℃)に7日間放置し、その後この保存後の感材を前記と同様にレーザ露光し記録に必要なエネルギー量を算出し、高温保存前後のエネルギー比(高温保存後のエネルギー/高温保存前のエネルギー ※50

*と光子1つ当たりが有するエネルギー量が異なるため、単純に考えても通常は短波になるほど上述の露光量が少なくても感光することが可能となり、短波の方が高感度となる。従って、表-8は、異なる露光条件間での感度比較には意味がなく、あくまでも同一露光条件での実施例と比較例での差をみるためのものである。結果を下記表-8に示す。

【0273】

※-1)を求めた。このエネルギー比が1.1以下であることが製造上好ましく保存安定性においても良好といえる。この評価結果も下記表-8に示す。

【0275】

【表20】

145

<表-8: 評価結果>

	感度 (mJ/cm ²)	保存安定性 (感度比)
実施例 1	0.08	1.05
" 2	0.08	1.05
3	0.08	1.05
4	0.06	1.05
5	0.05	1.0
6	0.05	1.0
7	0.05	1.05
8	0.05	1.0
9	0.05	1.0
10	0.05	1.0
11	0.08	1.1
12	0.08	1.0
13	0.05	1.1
14	0.18	1.05
15	0.18	1.05
16	0.14	1.1
17	80	1.05
18	70	1.0
19	60	1.05
20	70	1.0
21	60	1.0
22	70	1.1
比較例 1	現像不良	評価できず
" 2	0.08	1.7
3	現像不良	評価できず
4	現像不良	評価できず
5	0.08	1.8
6	現像不良	評価できず
7	0.23	1.8
8	現像不良	評価できず
9	現像不良	評価できず
10	現像不良	評価できず
11	現像不良	評価できず
12	120	1.7

146

【0276】表-8より本発明の光重合性平版印刷版は高感度であり、かつ保存安定性が非常に良好であることがわかる。特に保存安定性試験は、60℃の高温条件下に7日間放置したものであり、このような試験において許容されるものは、夏場や熱帯地域などの厳しい条件下でも安定であるといえる。

【0277】

【発明の効果】本発明の光重合性平版印刷版は、陽極酸化被膜を設けたアルミニウム支持体と、感光層との間に、金属と錯体を形成しうる化合物を含有する中間層を有することによって、金属カブリをなくし高い感度と保存安定性を両立することができた。

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA11 AB03 AC08 AD01
 BC13 BC42 CA14 DA35 DA36
 FA10 FA17
 2H096 AA06 BA05 CA05 DA10 EA04
 EA23 GA08